UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Avaliação Microestrutural e Mecânica de peças de Aço *Maraging* 300 fabricadas por Manufatura Aditiva usando Fusão Seletiva a Laser e submetidas a Tratamentos Térmicos

São Carlos
2019

FÁBIO FARIA CONDE

Avaliação Microestrutural e Mecânica de peças de Aço *Maraging* 300 fabricadas por Manufatura Aditiva usando Fusão Seletiva a Laser e submetidas a Tratamentos Térmicos

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Waldek Wladimir Bose Filho.
Co-orientador: Prof. Dr. Julián Ávila.

São Carlos

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

Conde, Fábio Faria
C745a Avaliação Microestrutural e Mecânica de peças de Aço Maraging 300 fabricadas por Manufatura Aditiva usando Fusão Seletiva a Laser e submetidas a Tratamentos Térmicos / Fábio Faria Conde; orientador Waldek Wladimir Bose; coorientador Julián Arnaldo Ávila. São Carlos, 2019.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2019.

1. maraging 300. 2. cinética de reversão martenista-austenita. 3. manufatura aditiva. 4. tratamentos cíclicos e isotérmicos para reversão. 5. análise in-situ síncrotron e ex-situ. 6. Simulação termodinâmica do 18 Ni. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **FÁBIO FARIA CONDE.**

Título da dissertação: "Avaliação microestrutural e mecânica de peças de aço Maraging 300 fabricadas por manufatura aditiva usando fusão seletiva a laser e submetidas a tratamentos térmicos".

Data da defesa: 07/05/2019.

Comissão Julgadora:	**Resultado:**
Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho (Orientador)** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)	APROVADO
Profa. Dra. **Tamires de Souza Nossa** (Instituto Federal São Paulo/IFSP - Itapetininga)	APROVADO
Prof. Dr. **Éder Socrates Najar Lopes** (Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)	APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. titular **Murilo Araujo Romero**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente à minha maravilhosa esposa Mariana de Cássia Macedo Conde e família por terem compartilhado o tempo comigo durante o seu desenvolvimento. Em segundo lugar ao meu grande amigo e coorientador Julián Ávila, por seu grande foco e diplomacia.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho dependeu de diversas pessoas, de seus esforços, trabalhos, talentos e dons pessoais, bem como do apoio de várias instituições e laboratórios.

Primeiramente gostaria de agradecer a Jesus Cristo, por inspirar sempre amor, sabedoria, inteligência, fé, esperança e bondade àqueles que verdadeiramente buscam Seu entendimento e vontade.

Gostaria de agradecer minha esposa por ter compartilhado a maior parte do tempo comigo durante o desenvolver deste projeto. Pelo apoio, amor, carinho, incentivo e exemplo que sempre me ampara e me traz forças para ir além e buscar o melhor de mim.

Agradeço o professor titular Waldek Wladimir Bose, primeiramente pela sabedoria e exemplo de ânimo e humildade, apesar de sua grande posição e conhecimento. E também por ter me concedido tamanha confiança e oportunidade de ingressar em seu laboratório e grupo de pesquisa.

Faço um agradecimento especial ao professor Julián Arnaldo Ávila Diaz, que além de ter sido coorientador deste trabalho, é um grandessíssimo amigo e irmão de trabalho. Sem ele, este projeto teria sido de dimensões muito menores. Agradeço sua paciência, atenção e diplomacia que abriram as portas para tantas oportunidades, hoje e sempre. Agradeço também por ter compartilhado do tempo em viagens e também me ajudando com análises de EBSD e MEV.

Agradeço ao Julián David Escobar Atehortúa, pela ajuda indispensável para produção, evolução e submissão de artigos. Agradeço seu papel fundamental em elevar o nível científico do trabalho e por sua sabedoria detalhista e metódica que deveria ser intrínseca a todo cientista. Agradeço especificamente por ter me ajudado tanto com as análises no síncrotron, simulação termodinâmica e com o tratamento de dados.

Agradeço ao laboratório Biofabris, da Unicamp sob a supervisão do professor e amigo André Jardini que forneceu tanto o material quanto disponibilizou a máquina para a manufatura aditiva da liga. Meus sinceros agradecimentos. Agradeço também ao doutor Miloslav Béreš, por ter ajudado inicialmente, dando suporte e apresentando seu trabalho da liga *maraging* 300.

Agradeço ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, a todos do grupo do laboratório nacional de nanotecnologia e laboratório nacional de luz síncrotron. Especificamente ao Victor Ferrinho Pereira e aos do grupo de Caracterização e Processamento de Metais.

Agradeço ao grupo do departamento NEMAF. Especialmente pelos integrantes que tive contato no decorrer deste trabalho. Ao Douglas Bon, técnico e amigo de trabalho, o qual realizou diversos ensaios mecânicos ao longo do projeto. Pela sua experiência no manuseio das máquinas e pela presença nas confraternizações. Agradeço à Joseane Giarola pela amizade, coleguismo, incentivo e ajuda. Agradeço também de colegas de trabalho, Gualter Pereira e Felipe Jaime.

Agradeço a todos os colegas do departamento. Agradeço também ao Victor Luiz Barioto sempre pelos esclarecimentos e ajuda na secretaria da pós-graduação do departamento de engenharia de materiais. A todos os professores e funcionários que estiveram envolvidos, eu agradeço.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado de nº 130395/2017-0 e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM/MCTIC), especialmente ao LNNano - Laboratório Nacional de Nanotecnologia, pelo uso do Microscópio de varredura com o detector de EBSD acoplado, microscópio com feixe de íon focalizado (FIB) e o difratômetro de raios

X. Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelo uso da linha de luz LNLS XRD1 e a estação de experimentos XTMS.

Esta dissertação foi baseada nos objetivos do projeto regular patrocinado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo nº 2017/17697-5 sub coordenação do professor Julián Ávila. Portanto, se agradece o seu financiamento parcial e, o apoio técnico e científico do seu coordenador.

Por fim, e não menos importante, aos meus pais e sogros, que sempre me ajudaram tanto e me apoiaram.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização desde trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigada a todos!

“Pedi, e dar-se-vos-á; buscai, e encontrareis; batei, e abrir-se-vos-á. Porque aquele que pede, recebe; e, o que busca, encontra; e, ao que bate, abrir-se-lhe-á.”

Jesus Cristo

RESUMO

CONDE, F. F. **Avaliação Microestrutural e Mecânica de peças de Aço *Maraging* 300 fabricadas por Manufatura Aditiva usando Fusão Seletiva a Laser e submetidas a Tratamentos Térmicos.** 85p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

O aço *maraging* é conhecido pela sua alta resistência mecânica proveniente da formação de precipitados intermetálicos como Ni_3Ti e Fe_2Mo durante o envelhecimento, porém com subsequente perda de tenacidade à fratura. Existe uma vasta literatura sobre este tipo de aço, o qual é submetido a diversos tratamentos térmicos. Normalmente dois tratamentos térmicos são aplicados: uma homogeneização inicial para solubilização dos precipitados, sendo a recomendação geral 820 °C/1 h, e posteriormente o tratamento de envelhecimento, variando a temperatura de 455 °C a 510 °C e o tempo de 3 a 12 h. No entanto, pode haver variações no tratamento, como aquecimento após homogeneização numa faixa de temperatura intercrítica ou abaixo da Ac1 visando a reversão da martensita em austenita e o refino de grão. Até o presente momento, não está bem definida a influência da temperatura/tempo em tratamentos de temperaturas inter ou subcríticas que visam o refinamento da estrutura e o aumento da austenita retida/reversa. A literatura mostra tratamentos na liga *maraging* 300 por meio de estudos mais antigos, da década de 70 e 80, utilizando aquecimentos curtos e cíclicos para reversão e estabilização da austenita reversa. Estudos mais recentes de outras ligas utilizaram tratamentos isotérmicos para difusão e reversão da martensita em austenita. Nesta proposta serão pesquisadas as duas rotas de tratamento, cíclica e isotérmica, para avaliar a reversão martensita-austenita. Os tratamentos cíclicos foram caracterizados por EBSD, MEV e difração de raio-X ex-situ. Os tratamentos isotérmicos foram caracterizados por EBSD e difração de raio-X de fonte sincrotron in-situ, ou seja, medida em tempo real durante o tratamento. Ambas as condições foram avaliadas mecanicamente por meio de ensaios de flexão de 3 pontos.

Palavras-chave: *maraging* 300; cinética de reversão martensita-austenita; manufatura aditiva; tratamentos cíclicos e isotérmicos para reversão; análise in-situ síncrotron e ex-situ; simulação termodinâmica do 18 Ni.

ABSTRACT

CONDE, F. F. **Microstructural and Mechanical Evaluation of *Maraging* 300 Steel parts manufactured by Additive Manufacturing using Selective Laser Fusion and subjected to Thermal Treatments**. 85p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Maraging steel is known for its high mechanical strength resulting from the formation of intermetallic precipitates such as Ni_3Ti and Fe_2Mo during aging heat treatment, with subsequent loss of fracture toughness. There is a vast literature on this type of steel, which is subjected to various thermal treatments. Normally two heat treatments are applied: an initial homogenization for solubilization of the precipitates, the general recommendation being 820 ° C/1 h, and later the aging treatment, varying temperature from 455 ° C to 510 ° C and time of treatment from 3 to 12 hours. However, there may be applied other heat treatments, such as heating after homogenization in an intercritical temperature range or below Ac1 for the reversion of martensite-to-austenite and grain refinement. To date, the influence of temperature and time on inter- or subcritical temperature treatments aiming at grain refinement and martensite-to-austenite reversion is not well defined. The literature shows treatments in the *maraging* 300 alloy, from the 70s and 80s, using short and cyclic heat treatment for reversion and stabilization of austenite. Recent studies of other alloys have used isothermal treatments for diffusion and martensite-to-austenite revresion. In this study, two heat treatment routes, cyclical and isothermal, were investigated to evaluate the martensite-to-austenite reversion. Cyclic treatments were characterized by EBSD, SEM and ex-situ X-ray diffraction. The isothermal treatments were characterized by EBSD and X-ray diffraction of synchrotron source in-situ, that is, measured in real time during the treatment. Both conditions were mechanically evaluated by 3-point-bending tests.

Keywords: *maraging* 300; martensite-to-austenite reversion kinetics; additive manufacture; cyclic and isothermal treatments for martensite-to-austenite reversion; synchrotron in-situ and ex-situ analysis; thermodynamic simulations of 18 Ni.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Princípios do processo de MA de acordo com as etapas. Única etapa: confecção de uma peça exclusivamente por MA. Múltiplas etapas: há utilização de componentes produzidos por outras vias sem ser MA. Adaptado de (ISO/ASTM 52900, 2015). 26

Figura 2. Revisão dos princípios de processamento por MA de etapa única para materiais metálicos (ISO/ASTM 52900, 2015). 27

Figura 3. Representação de funcionamento do processo FSL (MURR et al., 2012)..... 28

Figura 4. Gráfico de tenacidade à fratura e resistência mecânica em função da classe *Maraging*. Adaptado de J.C. Hamaker and A.M. Bayer, *Cobalt*, No. 38, 1968, p 3. 33

Figura 5. Gráfico mostrando a influência da temperatura de recozimento para solubilização nas propriedades mecânicas do aço de tensão última, tensão de escoamento, redução da área transversal e alongamento. Em geral nota-se uma tendência de leve aumento até a temperatura de 825 °C, com uma posterior leve diminuição até 980 °C. Gráfico adapatado de (ASM, 1991). Tratamento térmico de recozimento de acordo com a temperatura indicada durante 30 minutos, seguido de envelhecimento a 480 °C durante 3 h. 36

Figura 6. Efeito da temperatura de envelhecimento nas propriedades mecânicas de resistência à tração, tensão de escoamento, redução da área transversal e alongamento da liga 18 Ni *maraging* 250, fundido a vácuo. Tratamento térmico: solubilização a quente tratada a 815 °C (1500 ° F) por 1 h, resfriada a ar e envelhecida na temperatura indicada durante 6 h. Pico de resistência mecânica se dá num tratamento de aproximadamente 480 °C. Adaptado de (ASM, 1991). 38

Figura 7. Análise por espectroscopia de Mössbauer num aço 18 Ni *maraging* 350, mostrando o efeito do envelhecimento ao longo do tempo em relação a composição química pontual do aço. Condição a) solubilizada; envelhecida a 500 °C por b) 2 minutos; c) 5 minutos; d) 15 minutos; e) 30 minutos; f) 60 minutos (LI; YIN, 1995). 40

Figura 8. Microestrutura típica do aço *maraging* sem adição de cobalto, envelhecido a 540 °C durante 3 h. (a) Imagem de campo escuro mostrando precipitados de Ni3Ti; (b) imagem de campo escuro mostrando a presença de austenita reversa entre as ripas de martensita e dentro das ripas de martensita (SHA; GUO, 2009)..... 41

Figura 9. Efeito da temperatura de precipitação na energia livre de uma partícula em função do raio, admitindo-se uma partícula esférica. Para sistema onde menores temperaturas são necessárias para precipitação, menores tamanhos de núcleos são requeridos, enquanto para maiores temperaturas, maior a barreira energética, maior o raio necessário da partícula (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009; SHA; GUO, 2009)..... 42

Figura 10. Gráfico termodinâmico de energia livre por composição química mostrando a decomposição de uma fase incial em duas por transformação espinodal, de composição A inicial representado por triângulo para composições B e C representados por pontos. Fonte: próprio autor. 43

Figura 11. Figura esquemática das redes cristalinas matriz-precipitado mostrando os três casos possíveis de relação entre os arranjos estruturais: (a) precipitado coerente mostrando as tensões de coerência na matriz; (b) precipitado semi-coerente com discordâncias na interface; (c) precipitado não-coerente (MARTIN, 1998).....45

Figura 12. Curva de envelhecimento isotérmico da liga Al - 4 % Cu, mostrando variação da dureza em função do tempo de tratamento de envelhecimento a 130 °C. Aumento inicial da dureza ocorre pela formação de precipitados coerentes e aumento de sua fração na matriz, da zona GP até pico de θ”. Posterior decaimento de dureza advém da formação majoritária de fase semi-coerente θ’ e menor quantidade da fase coerente θ”. Posterior aumento de tempo incorrerá na formação do precipitado θ (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009). 45

Figura 13. Sequência de formação de precipitados intermetálicos de acordo com a temperatura no sistema binário AlCu (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009). 46

Figura 14. Diagrama Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) da liga *maraging* 350 mostrando formação de precipitados intermetálicos em função da temperatura e tempo de tratamento (TEWARI et al., 2000).....46

Figura 15. Estágios de crescimento e engrossamento dos precipitados intermetálicos. a) mecanismo de crescimento dos precipitados; b) mecanismo de engrossamento de alguns precipitados pela dissolução de outros. As setas nas superfícies das partículas indicam a direção do fluxo de átomos de soluto (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009). 47

Figura 16. Gráfico de dureza por tempo de envelhecimento para 4 diferentes temperaturas de envelhecimento de um aliga comercial *maraging* 250 (PETERS; CUPP, 1966). 47

Figura 17. Relação de dureza e resistência mecânica de acordo com a temperatura e tempo de tratamento térmico de envelhecimento. Em a) relação de dureza com temperatura e tempo de envelhecimento de uma liga *maraging* 300 produzida via MA-FSL (CASATI et al., 2016), b) relação de tamanho do precipitado intermetálico de acordo com o tempo de tratamento e o aumento de resistência mecânica na qual implicará (GUO; SHA, 2002) 48

Figura 18. Desenho esquemático de cisalhamento do precipitado pela discordância e do aumento de resistência via repulsão de ligação química (MARTIN, 1998). 49

Figura 19. a) Diagrama de transformação martensita / austenita no sistema ferro-níquel (DECKER; EASH; GOLDMAN, 1962); b) curva sequencial de ciclos de aquecimento e resfriamento

com análise dilatométrica para uma amostra de *maraging* 300 aquecida a 825 °C a 0,33 °C/s, mantida por 2 minutos em isoterma. Os números representam o número de ciclos térmicos (ANTOLOVICH; SAXENA; CHANANI, 1974).....50

Figura 20. Relação de volume da fase austenita por tempo de tratamento térmico de envelhecimento em ligas *maraging* (PETERS; CUPP, 1966). Para a) reversão martensita em austenita em diversas temperaturas da liga Fe-18Ni-5Mo; b) reversão martensita em austenita em diversas temperaturas da liga Fe-18Ni-8Co-5Mo; c) reversão da martensita em austenita a 482 °C (900 °F) para ligas comercias *maraging* com diferentes teores de molibdênio. Triângulo preto, quando presente, representa ponto de maior dureza medido dentre todo o tempo de tratamento. 52

Figura 21. Esquema do processo de desvio de trinca (ZHANG et al., 2018b). Zona plástica tensionada à frente da trinca. (a) A trinca se propaga ao longo da interface das ripas de martensita até encontrar uma ilha de austenita; b) A transformação martensítica induzida pela abertura da trinca; c) compostos intermetálicos causando a resistência ao movimento das discordâncias. 54

Figura 22. Esboço esquemático dos micro-mecanismos de deformação, dano e falha em amostras tratadas termicamente para reversão da martensita em austenita durante 8 h a 600 °C (WANG et al., 2015b).....54

Figura 23. Fluxograma do procedimento metodológico. Fonte: próprio autor. 55

Figura 24. Máquina de impressão 3D EOSINT M-280,via tecnologia FSL (do inglês, SLM-PBF: *selective laser melting – powder bed fusion*). Fonte: próprio autor.....55

Figura 25. Máquina EMIC para realização do ensaio de flexão de 3 pontos. Fonte: próprio autor. 59

Figura 26. Análise do sistema, a) imagem destacando inclusões esféricas, b) setas amarelas apontando inclusões, c) distribuição composicional ao longo dos dados de linha em (a). Fonte: próprio autor. 61

Figura 27. Caracterização microestrutural de uma liga 300 *maraging* após fusão seletiva a laser na condição como-fabricada: a) caracterização por microscopia óptica; b-c) MEV da microestrutura; d-e) Figura de polo inversa. Detalhes das trilhas do caminho de fusão indicadas com linhas pontilhadas pretas. DF: direção de fabricação; DT: direção transversal. Fonte: próprio autor. 62

Figura 28. Simulação do Thermo-Calc, a) Diagrama de fase de equilíbrio calculado de acordo com. A linha vermelha indica o conteúdo nominal de Ni de 18,3 em %. O retângulo cinza foi desenhado para facilitar a visualização das fases de interesse. b) fração molar de todas as fases de equilíbrio, calculada para o teor nominal de Ni em função da temperatura. Fonte: próprio autor. ...63

Figura 29. Dependência da temperatura de partição do elemento para a fase de austenita de 18 Ni. Fonte: próprio autor. 63

Figura 30. Imagens de MEV das seguintes condições a) HT1: Envelhecimento 480 °C / 3 h; b) HT2: 820 °C / 1 h + resfriamento a ar + 2x720 °C / 5 min + têmpera em água + envelhecimento 480 °C / 3 h; c) HT3 : 820 °C / 1 h + arrefecimento a ar + 2x720 °C / 5 min + têmpera em água + envelhecimento 480 °C / 6 h; d) HT4: 920 °C / 1 h + arrefecimento a ar + 2x690 °C / 5 min + resfriamento a ar + envelhecimento 420 °C / 6 h; e) HT5: 980 °C / 1 h + resfriamento a ar + 2x690 °C / 5 min + resfriamento a ar + envelhecimento a 480 °C / 6 h. Imagem MEV de amostras de micrografias gravadas com HNO3, 10 s. Fonte: próprio autor. 65

Figura 31. Figura de polo inverso obtida através da análise EBSD da seção transversal lateral. a) condição como-fabricada; b) HT1: Envelhecimento 480 °C / 3 h; c) HT2: 820 °C / 1 h + resfriamento a ar + 2x720 °C / 5 min + têmpera em água + envelhecimento a 480 °C / 3 h; d) HT3: 820 °C / 1 h + arrefecimento a ar + 2x720 °C / 5 min + têmpera em água + envelhecimento a 480 °C / 6 h; e) HT4: 920 °C / 1 h + arrefecimento a ar + 2x690 °C / 5 min + arrefecimento a ar + envelhecimento 420 °C / 6 h; f) HT5: 980 °C / 1 h + arrefecimento a ar + 2x690 °C / 5 min + arrefecimento a ar + envelhecimento a 480 °C / 6 h. DF: direção de fabricação, DT: direção transversal. Fonte: próprio autor. 66

Figura 32. Figura de polo inversa das microestruturas de MA *maraging* 300 após: a) homogeneização a 820 °C durante uma hora; b) revenimento a 610 °C durante 2200 s; c) revenimento a 650 °C durante 2200 s; d) revenimento a 690 °C durante 2200 s. Um mapa de fase da condição d) é apresentado em e). As setas amarelas em a) indicam morfologias colunares remanescentes. DF: direção de fabricação, DT: direção transversal. 67

Figura 33. Mapas de fases do EBSD mostrando a distribuição de martensita (azul) e austenita (vermelho). O percentual volumétrico da fase de também é apresentado. a) HT1: Envelhecimento 480 °C / 3 h; b) HT2: 820 °C / 1 h + resfriamento a ar + 2x720 °C / 5 min + têmpera em água + envelhecimento a 480 °C / 3 h; c) HT3: 820 °C / 1 h + arrefecimento a ar + 2x720 °C / 5 min + têmpera em água + envelhecimento a 480 °C / 6 h; d) HT4: 920 °C / 1 h + arrefecimento a ar + 2x690 °C / 5 min + arrefecimento a ar + envelhecimento 420 °C / 6 h; e) HT5: 980 °C / 1 h + arrefecimento a ar + 2x690 °C / 5 min + arrefecimento a ar + envelhecimento a 480 °C / 6 h. Fonte: próprio autor. 69

Figura 34. Padrão de difração obtido por ensaio In-situ na linha de luz síncrotron, a) no início do tratamento, ainda à temperatura ambiente e b) difração ao fim dos 30 minutos, na temperatura isotérmica de tratamento (para curva preta, 610°C e para curva rosa, 690°C). Fonte: próprio autor. 70

Figura 35. Caracterização de difração de raios X síncrotron resolvida no tempo durante a simulação de ciclos de têmpera intercríticos em: a) 610 °C; b) 650; c) 690 °C. Fonte: próprio autor.

.....71

Figura 36. Análise de difração de raios-X no síncrotron in-situ para a cinética de reversão da martensita-austenita isotérmica e sua estabilidade térmica durante o resfriamento. Fonte: próprio autor. 72

Figura 37. Valores de dureza Vickers e quantificação de fases por EBSD e difração de raio-X. Nota-se uma divergência entre as análises de EBSD e raio-X. Nota-se uma tendência de queda de dureza com o aumento da fase austenítica na microestrutura para as condições termicamente tratadas. Fonte: próprio autor. 75

Figura 38. Resultado do teste de flexão das amostras tratadas termicamente. Aumento significativo de ductilidade acompanhado de perda nas propriedades mecânicas. Fonte: próprio autor. 76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Designação das ligas *maraging* de acordo com Inco e composição química aproximada. Resistência em MPa fornecida (% em peso) (SHA; GUO, 2009). 32

Tabela 2. Propriedades mecânicas típicas de diversas classes do aço *maraging* 18 Ni numa condição tratada termicamente e envelhecida de acordo com o usual (ASM, 1991). 38

Tabela 3. Precipitados intermetálicos usualmente formados na microestrutura da liga *maraging*, um sistema Fe-Ni-Co-Mo-Ti (MOSHKA et al., 2015)..... 40

Tabela 4. Tratamentos térmicos aplicados no *maraging* 300. 57

Tabela 5. Composição Química (% em peso) de liga *maraging* 300. 60

Tabela 6. Quantidade de austenita (FCC) e o teor de Ni nesta contida em função da variação da temperatura. Fonte: próprio autor. 64

Sumário

Sumário 21

1. INTRODUÇÃO 21

2. OBJETIVOS E METAS 22

3. REVISÃO DA LITERATURA 23

3.1. Manufatura Aditiva 23

3.1.1. Desenvolvimento histórico da MA 24

3.1.2. Tecnologias e nomenclaturas 25

3.1.3. Fusão Seletiva a Laser (FSL) 27

3.1.4. Material 29

3.1.5. Propriedades do aço *maraging* fabricado via MA 30

3.2. Aços *maraging* 32

3.3. Aplicação dos aços *maraging* 34

3.4. Tratamentos térmicos 35

3.4.1. Precipitação de Intermetálicos 37

3.4.2. Aspectos Termodinâmicos e Cinéticos de precipitação 41

3.4.3. Reversão da martensita em austenita 49

3.5. Efeito TRIP 53

4. MATERIAIS E MÉTODOS 55

4.1. Procedimento Experimental 55

4.2. Materiais 55

4.3. Predição de fases no equilíbrio por Thermo-Calc® 56

4.4. Reversão Austenítica 56

4.4.1. Tratamento Cíclico Ex-situ 56

4.4.2. Tratamento Isotérmico In-situ via Luz Síncrotron 57

4.5. Caracterização Microestrutural 58

4.6. Avaliação da Resistência Mecânica 59

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 60

5.1. Fabricação das peças por impressão 60

5.2. Simulação via Thermo-Calc® 62

5.3. Caracterização Microestrutural 64

5.3.1. Condição de tratamentos Ex-situ 64

5.3.2. Condição de tratamentos In-situ 66

5.4. Reversão Austenítica 68

5.4.1. Análise Ex-situ 68

5.4.2. Análise In-situ XTMS 69

5.5. Propriedades Mecânicas 74

5 CONCLUSÕES 77

6 PARTICIPAÇÕES E PUBLICAÇÕES 78

7 TRABALHOS FUTUROS 78

8 REFERÊNCIAS 79

1. INTRODUÇÃO

O aço *maraging* 300 fornece boas propriedades mecânicas e permite ser tratado termicamente para obter uma excelente combinação de dureza e resistência mecânica (SSA, 2016). Dependendo das condições de aplicação dos tratamentos térmicos do aço *maraging*, pode existir grande variação de tenacidade sem mudanças significativas de resistência mecânica, dureza ou microestruturas (CARTER, 1969; XAVIER et al., 2017) cuja origem vem das mudanças na formação de fases intermetálicas durante os tratamentos térmicos de envelhecimento (JÄGLE et al., 2016). As suas principais aplicações são em aeronaves, estruturas em geral e moldes metálicos e, portanto, alta tenacidade e alta resistência mecânica deverão ser garantidas nas condições de uso. O aço *maraging* recentemente tem sido foco de estudo em fabricação por manufatura aditiva (MA) bem como as ligas de titânio.

O recente avanço na MA se baseou no estudo de ligas de *maraging* e titânio produzidas por meio de técnicas como *Selective Laser Melting* (SLM) para seu desenvolvimento. Os metais fabricados por MA geralmente possuem uma resistência mecânica superior ao da liga forjada (CASATI et al., 2016; KEMPEN et al., 2011; SURYAWANSHI; PRASHANTH; RAMAMURTY, 2017). No entanto, em geral, há um *trade-off* da ductilidade e tenacidade pela resistência mecânica, ou seja, as ligas *maraging* produzidas por MA tem sua resistência mecânica aumentada mas apresentam menores ductilidades e tenacidades do que as produzidas por vias convencionais (CASATI et al., 2016; KEMPEN et al., 2011; SURYAWANSHI; PRASHANTH; RAMAMURTY, 2017), sendo que o motivo da queda de ductilidade e tenacidade ainda não estão bem definidos.

Uma vez que a resistência mecânica dos metais fabricados via MA é superior as rotas convencionais, busca-se a utilização do mesmo sem tratamentos posteriores que diminuam tal efeito, ou apaguem o efeito intrínseco oriundo da MA. Com isso, são necessários designs de fabricação por MA de forma a otimizar as propriedades mecânicas finais como um todo e a aplicação de tratamentos térmicos posteriores que não reduzam a resistência e consigam elevar a ductilidade e tenacidade do aço *maraging* (ASM, 1991; KEMPEN et al., 2011).

Muitos estudos já reportaram que um dos causadores do efeito TRIP (transformação induzida por plasticidade) é a formação de austenita e sua estabilização na temperatura de trabalho (ESCOBAR et al., 2017; RAABE et al., 2009a; WANG et al., 2014). Durante a deformação, essa austenita se transforma em martensita, causando uma expansão e localmente acomodando as tensões, melhorando a resistência do material. A presença de austenita reversa finamente dispersa na matriz é uma das vias para se aumentar a tenacidade e plasticidade, sem perdas significativas de resistência mecânica, dando luz ao efeito TRIP (ESCOBAR et al., 2017; WANG et al., 2015a, 2016, 2014).

Este trabalho propõe o estudo da reversão austenítica num aço *maraging* 300 produzido via MA em função de tratamentos térmicos cíclicos ex-situ e tratamentos térmicos isotérmicos in-situ para reversão da martensita em austenita, caracterizando a liga por meio de técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de elétrons retroespalhados (EBSD), ensaios mecânicos, e análise *in-situ* de difração de raio-X por fonte síncrotron.

2. OBJETIVOS E METAS

O objetivo deste presente trabalho é avaliar se os tratamentos térmicos cíclicos e isotérmicos afetam a microestrutura da liga *maraging* 300 fabricada via manufatura aditiva. Além disso, se estes tratamentos são eficazes para produzir a reversão da martensita em austenita de forma a estabilizar a austenita em temperatura ambiente.

As metas são listadas:

1) Determinar se os tratamentos cíclicos são eficazes em promover reversão de martensita em austenita e sua retenção;
2) Determinar se os tratamentos isotérmicos são eficazes em promover reversão de martensita em austenita e sua retenção;
3) Determinar se a presença de austenita reversa na microestrutura irá causar aumento de ductilidade;
4) Determinar se há a possibilidade de aplicar um tratamento térmico de reversão de modo a reverter martensita em austenita e ainda sim preservar a excelente resistência mecânica oriunda do envelhecimento do aço.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Manufatura Aditiva

Atualmente os processos de manufatura buscam alta produção para minimização dos custos e atendimento da demanda. Os processos convencionais para manufatura de peças metálicas já estão bem fundamentados e possuem um largo histórico de implementação e desenvolvimento. No entanto, a maioria das peças metálicas passam por diversas etapas até estar, de fato, pronta para utilização e consumo. Ainda hoje, a usinagem, ou seja, manufatura subtrativa é largamente utilizada, representando grande parte do custo e do tempo para confecção de peças metálicas (HERZOG et al., 2016).

A quantidade de material descartado nos processos de usinagem de peças aeronáuticas é muitas vezes superior a 50 % do material bruto. Na verdade, peças mais complexas chegam a ter uma relação *buy-to-fly* (BTF) de 20:1, ou seja, apenas 5 % da matéria-prima é efetivamente utilizada (ARCELLA; FROES, 2000). A usinagem convencional em geral possui um fator BTF 5:1. O termo BTF vem da indústria aeronáutica que diz o quanto de matéria prima é necessário para obtenção da peça final, e, por fim, "*fly*" (voar) (ARCELLA; FROES, 2000).

De forma a diminuir a quantidade de material que se transforma em cavaco e evitar gasto com material, há uma busca por processos mais flexíveis, econômicos e sustentáveis. A manufatura aditiva (MA) tem encontrado espaço nos dias de hoje devido à alta flexibilidade de produção e sustentabilidade, quase sem descarte de material. O órgão de normalização americano *American Society for Testing and Materials* (ASTM) define a tecnologia MA como qualquer que aplique o princípio de adição de material gradualmente e forme uma geometria física 3D (ASTM F2792, 2013; ASTM F2971, 2013; ISO/ASTM 52900, 2015).

Hoje, com um ganho de maior espaço e estudo desta tecnologia, busca-se aplicar MA não só para prototipagem, mas como também para produção de peças finais, principalmente em casos onde há necessidade de reduzir a quantidade de matéria-prima, como no campo aeronáutico.

A utilização da MA também é eficaz na produção de peças não maciças, possibilitando a confecção de estrutura com nervuras ou colmeias (*honeycomb*), casos estes denominados de compósito estrutural. Esse tipo de aplicação é muito visado em moldes de injeção para redução de material interno apenas pelo emprego de nervuras estruturais para resistir às pressões do processo.

A MA se apresenta em diferentes técnicas de processamento como impressão 3D, *free form manufacturing*, *direct digital manufacturing*, *rapid manufacturing* e outros. A MA consiste na fabricação de peças por meio da criação de sucessivas camadas de um objeto sólido 3D e sua deposição. A criação de camadas finas é realizada por meio de um software que analisa um arquivo

de design auxiliado por computador (CAD), transforma em um arquivo de estereolitografia (STL), faz uma discretização por fatias e posteriormente traça uma rota para deposição (HERZOG et al., 2016; WONG; HERNANDEZ, 2012).

Apesar de baixa velocidade de processamento em relação a outros processos convencionais, como a injeção e a usinagem (BAUMERS et al., 2016), o custo inicial de produção pode ser menor devido a não utilização de ferramental e a flexibilidade de mudança de projeto e produto também é possível. GAO et al., 2015 também relaciona o custo e tempo de produção por meio da MA sendo mais adequada principalmente para produções de peças com geometrias mais complexas e na produção em baixa escala.

3.1.1. Desenvolvimento histórico da MA

A primeira patente de manufatura por adição de camadas de material fundido foi feita por Ciraud, em 1971, sendo considerado como um dos precursores para a MA como conhecida atualmente (CIRAUD, 1972). Maiores avanços na MA foram limitados devido à falta de recursos computacionais de maior potência. Uma chave para o desenvolvimento da MA era o desenvolvimento na tecnologia de computadores da época, especialmente de sua capacidade para executar tarefas em tempo real. Os primeiros computadores tomavam muitas horas ou até mesmo dias para preparar, executar e concluir tarefas. Com o crescimento da comercialização e utilização dos computadores nas casas, os dispositivos se tornaram cada vez mais populares e novos avanços tecnológicos foram feitos, os quais vieram contribuir com a evolução da MA (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015).

Em 1977, Ross Housholder propôs a ideia de um molde em forma de malha, na qual a cada abertura haveria material a ser fundido. Esta ideia posteriormente se tornou uma patente, sendo similar à MA por fusão seletiva ou sinterização seletiva (HOUSHOLDER, 1981). Apenas em meados de 1980 que a primeira prototipagem rápida foi realizada com ajuda de recursos computacionais. A técnica se tornou notória, sendo utilizada mais amplamente, porém apenas para confecção de modelos e protótipos (WONG; HERNANDEZ, 2012). No final de 1992 houve o desenvolvimento da primeira máquina a qual se utilizava da técnica de sinterização a laser seletiva (do inglês, *selective laser sintering* - SLS), na universidade do Texas, em Austin (DECKARD, 1989). Na década de 1990, máquinas de MA começaram a ser comercializadas, como a Sinterisation 2000/2500 e EOSINT P 350, sendo este o primeiro sistema de SLS na Europa a produzir protótipos poliméricos. Em 1988 Frank Arcella patenteou uma tecnologia de MA na Europa (ARCELLA, 1988), a qual, posteriormente, foi aprimorada no instituto de Fraunhofer e designada como tecnologia de fusão seletiva a laser (do inglês, *selective laser melting* – SLM) (MEINERS; WISSENBACH; GASSER,

1996).

No começo de 2000, a empresa F&S iniciou, juntamente com a MCP HEK GmbH, uma parceria comercial. Em 2007, a MCP HEK GmbH abriu um novo departamento apenas para o desenvolvimento e aprimoramento da tecnologia SLM. Posteriormente houve uma fusão entre a MCP e a MTT Technologies de modo a ampliar a abordagem em MA, sendo renomeada para SLM Solutions GmbH em 2010.

3.1.2. Tecnologias e Nomenclaturas

A primeira forma de se criar um objeto por MA camada por camada foi por meio da prototipagem rápida, desenvolvida em meados de 1980, a qual utiliza majoritariamente material polimérico por possuírem menor ponto de fusão e serem facilmente conformados (WONG; HERNANDEZ, 2012). Atualmente, no entanto, a utilização de polímeros na MA já é bastante difundida, e maiores pesquisas são realizadas no campo dos metais e compósitos metálicos devido à dificuldade de confecção de peças e produtos com geometrias complexas para uso tecnológico como aeroespacial, biomédico, automotivo, ferramental e industrial (GU, 2015; WONG; HERNANDEZ, 2012).

Assim sendo, a MA tem um amplo campo de atuação, podendo utilizar uma ampla gama de materiais, entre os quais estão os polímeros, cerâmicas e metais. As categorias e nomenclaturas classificadas de acordo com as normas ASTM serão descritas a seguir (ASTM F2792, 2013; ISO/ASTM 52900, 2015).

1. Jato aglutinante (do inglês, *binder jetting*) - processo de fabricação aditiva na qual um agente ligante líquido é depositado seletivamente para materiais em pó.

2. Deposição por energia direcionada (do inglês, *direct energy deposition* - DED) - processo de fabricação aditiva na qual a energia térmica concentrada é usada para fundir localmente o material enquanto estão sendo depositados. Em materiais metálicos, isso pode ocorrer com uma alimentação de arame e um arco elétrico para fundir, ou um laser, ou mesmo uma fonte de calor direcionada para a precipitação de pós metálicos sobre uma superfície.

3. Extrusão de material (do inglês, *material extrusion*) - processo de fabricação aditiva na qual o material é administrado através de um bocal ou orifício.

4. Jateamento de material (do inglês, *material jetting*) - processo de fabricação aditiva na qual gotículas de material são depositadas seletivamente. Estes abrangem majoritariamente polímeros que sofrem cura por meio de luz, como a aplicação de radiação ultravioleta posterior a deposição, solidificando o material. Também pode ser utilizado para ceras.

5. Fusão de cama de pó (do inglês, *powder bed fusion* - PBF) - processo de fabricação aditiva na qual a energia térmica funde seletivamente regiões de uma superfície, ou cama de pó. Uma plataforma realiza movimento descendente e então uma nova camada de pó é sobreposta para uma nova etapa de fusão seletiva.

6. Laminação de folhas (do inglês, *sheet lamintaion*) - processo de fabricação aditiva na qual folhas de material são sobrepostas para formar uma peça. Este processo pode ser utilizado com papel.

7. Fotopolimerização (do inglês, *photopolymerization*) - processo de fabricação aditiva na qual uma plataforma se move dentro de um tanque de fotopolímero líquido. A plataforma realiza movimento descendente, enquanto novas camadas são curadas, geralmente por luz, às camadas anteriores, dando formato sólido desejado.

O processo de MA também pode ser subdivido em duas etapas: única etapa ou múltiplas etapas. Essa distinção é determinada pelo modo de confecção e geometria desejada, em termos industriais. Ou seja, caso exista a produção de alguma parte da peça por alguma rota convencional, e a MA seja uma etapa para unir peças, então o processo se torna de múltipla etapa. Caso a peça inteira tenha sido produzida por MA, então o processo é de única etapa. Em ambos os casos a peça pode exigir usinagem de acabamento, tratamentos térmicos posteriores e outras operações (ISO/ASTM 52900, 2015). Sendo assim, o processo de múltiplas etapas caracteriza que a manufatura tenha, obrigatoriamente, ao menos uma etapa com a finalidade de união de componentes (ISO/ASTM 52900, 2015).

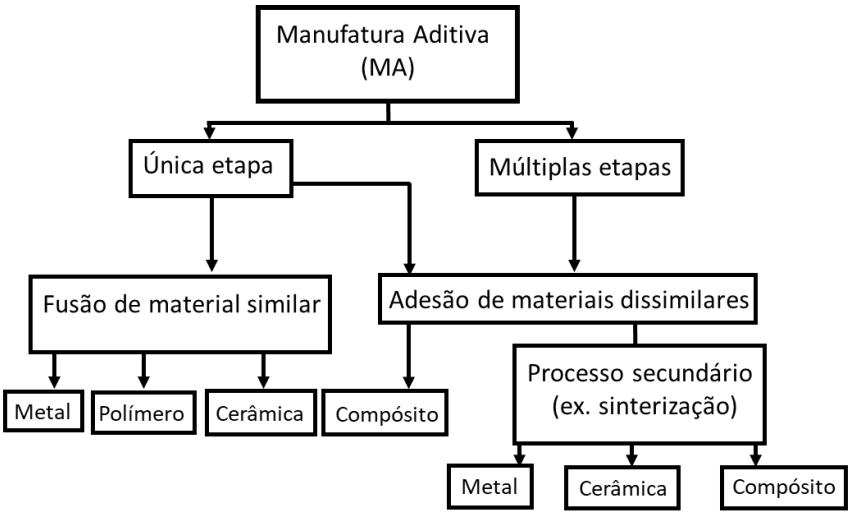

Figura 1. Princípios do processo de MA de acordo com as etapas. Única etapa: confecção de uma peça exclusivamente por MA. Múltiplas etapas: há utilização de componentes produzidos por outras vias sem ser MA. Adaptado de (ISO/ASTM 52900, 2015).

No caso de única etapa para materiais metálicos, os princípios e nomenclaturas seguem como descritos na norma, de acordo com o diagrama a seguir (ISO/ASTM 52900, 2015).

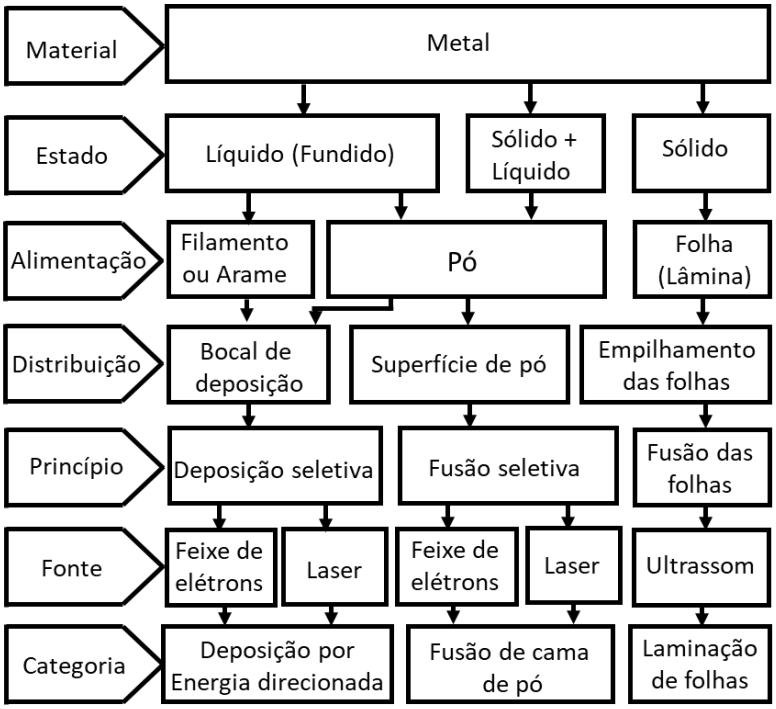

Figura 2. Revisão dos princípios de processamento por MA de etapa única para materiais metálicos (ISO/ASTM 52900, 2015).

No presente trabalho, apenas a tecnologia de fusão seletiva a laser será abordada, sendo este o princípio utilizado para fabricação das amostras analisadas.

3.1.3. Fusão Seletiva a Laser (FSL)

A FSL é um processo que se utiliza da energia proveniente do laser. Processos de MA baseados em laser possuem uma natureza metalúrgica físico-química complexa de não-equilíbrio. Isto resulta dos abruptos ciclos de aquecimento e resfriamento em áreas micrométricas. A complexidade da microestrutura resultante depende do material bem como dos parâmetros de processamento (GU, 2015). Os materiais utilizados na FSL se apresentam na forma de pó, podendo ser de metal puro, ligas metálicas ou compósitos metálicos (GU, 2015).

As tecnologias de MA via sinterização não alcançam uma densidade satisfatória, produzindo poros e vazios na peça fabricada, o que levou a busca por um processo que pudesse resultar em peças com uma densidade próxima a da teórica. A tecnologia de FSL foi desenvolvida com a finalidade de produzir componentes com densidade próximas a 99,9 %, tendo sucesso e grande desenvolvimento no ano 2000. Desta maneira as propriedades mecânicas de peças produzidas via FSL podem apresentar propriedades mecânicas semelhante às dos fabricados por técnicas convencionais, como por exemplo, a fundição ou forjamento (GU, 2015). A tecnologia FSL abriu portas para o processamento via MA de ligas metálicas não ferrosas como titânio, alumínio e cobre, as quais até

então não obtiveram sucesso por processamento de sinterização seletiva a laser, resultando em componentes com densidade de 99,5 % (GU, 2015).

As tecnologias de MA as quais utilizam leito em pó para o processamento devem atender alguns requisitos, como os a seguir (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015):

1. Há a necessidade de um reservatório de pó o qual consiga suprir o volume até a altura máxima de processamento de acordo com as peças a serem produzidas neste mesmo lote.

2. Deve haver um transporte de material adequado, do reservatório de pó para a plataforma de fabricação. Este volume deve cobrir a superfície exposta de material já processado de acordo com os limites superiores e inferiores de espessura de pó. Isso leva em conta parâmetros programados como sobreposição de fusão e granulometria do pó.

3. O processo de distribuição do pó possuir alta repetibilidade e reprodutibilidade, formando uma camada de pó suave e fina.

4. A distribuição de uma nova camada de pó não deve criar forças excessivas de cisalhamento de modo a perturbar e alterar a camada de pó anterior, causando distorções no leito.

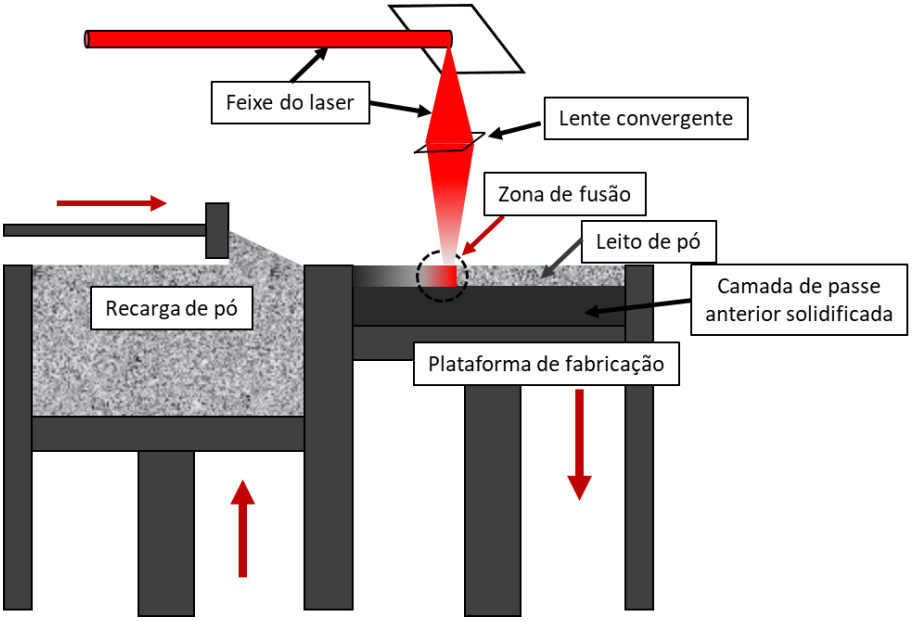

Figura 3. Representação de funcionamento do processo FSL (MURR et al., 2012).

A FSL é uma tecnologia promissora, que possui diversos campos de atuação de acordo com a aplicação das ligas metálicas que podem ser processadas. No campo medicinal, a FSL abre portas para a confecção de próteses ortopédicas cujo material possua biocompatibilidade e com alta precisão dimensional de acordo com cada indivíduo, gerando réplicas a serem substituídas de acordo com sua estrutura óssea para implante (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015; MARQUES, 2014). A FSL

também é utilizada para fabricação de moldes de injeção com canais internos de refrigeração, gerando uma complexa rede de canais na estrutura as quais não poderiam ser fabricados por manufatura subtrativa (GU, 2015; MARQUES, 2014).

Em resumo, a FSL tem crescido muito nestes últimos anos devido à variedade de materiais metálicos que são possíveis de serem processados com esta técnica e possuem dificuldades em outras tecnologias de MA e até mesmo por meio de rotas convencionais da manufatura. Porém, apresenta como principal desvantagem a baixa velocidade de processamento quando comparado a outras vias de manufatura convencionais.

Apesar de sua vagarosidade em relação a outros processos convencionais, como a injeção e a usinagem, o custo inicial de produção pode ser menor e a flexibilidade de mudança de projeto e produto também é possível (BAUMERS et al., 2016). Sugere-se que alguns processos, como por exemplo a injeção, sejam eficientes para produção em massa e redução de tempo. Diferentemente, MA é mais adequada para produções de pequenas quantidades sem precisar de custo de ferramental inicial (GAO et al., 2015).

3.1.4. Materiais Utilizados no FSL

Existem diversos processos de obtenção da matéria prima para o FSL em forma de pó, como por exemplo o básico processo mecânico de moagem, podendo se utilizar de um moinho rotativo para cominuição do material. Os métodos mais utilizados são os de atomização, podendo ser com a utilização de água, ar, ou atomização por centrifuga. A atomização a água ou a gás consiste no jateamento do fluido (gasoso ou líquido) de encontro com um fio de metal fundido, que é vazado através de um orifício, causando a pulverização e um abrupto resfriamento do metal. A morfologia das partículas dependerão de diversos parâmetros, como a vazão e espessura do fio de metal fundido, pressão do fluido e o tipo de atomização (CHIAVERINI, 1986). Em todo processo de obtenção de pó, deve ser feita uma diferenciação da granulometria por meio de uma seleção por peneiras.

De modo geral, nos processos de produção baseados em pó, as características do pó, como fluidez e empacotamento, irão determinar a eficiência e a qualidade do produto. Assim sendo, o material em forma de pó empregado no processamento da FSL de leito em pó deve possuir algumas características, de forma que o processamento seja otimizado. Observações sobre os pós são apresentados a seguir (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015; MURR et al., 2012).

1. Quanto menor o tamanho das partículas, maior é o atrito entre as partículas, aumentando assim as forças eletrostáticas entre si, causando a perda de fluidez do pó. Quanto menor a

granulometria, maior o ângulo empilhamento do pó. Quando uma perturbação suficientemente forte para causar o desprendimento entre as partículas é inserida, como uma vibração, um aglomerado de partículas se desprende do montante total ao invés de poucas partículas apenas rolarem do topo.

2. Uma maior razão da área superficial e o volume de uma partícula causa um aumento de sua energia superficial, tornando-a mais reativa. Para certos materiais, isso se traduz em inflamabilidade, ou seja, o pó pegar fogo e até mesmo se tornar explosivo na presença de oxigênio. Consequentemente, há certos requisitos para o armazenamento e manuseio do pó, bem como a presença de uma atmosfera inerte durante o processamento.

3. Partículas muito pequenas tendem a flutuar numa nuvem de pó. Em máquinas de leito de pó, as partículas muito pequenas transportadas do reservatório para a plataforma de fabricação sofrerão essa dissipação pelo ar. Isso causará a formação de nuvem, causando uma redução na sensibilidade ótica, podendo até mesmo causar danos em componentes mecânicos móveis pelo acúmulo de pó, gerando atrito.

4. Granulometria menor permite um melhor acabamento superficial, maior controle dimensional da produto e camadas mais finas. No entanto, tamanhos excessivamente menores de partículas podem incorrer nos problemas citados acima.

5. A utilização de pó com apenas um tamanho causa maiores vazios intersticiais entre as partículas, os quais poderiam ser preenchidos por menores partículas. Em relação a um tamanho único de pó, uma granulometria menor é desejada pois diminui o vazio intersticial entre as partículas e facilita o processo de sinterização e fusão. No entanto, é desejável uma distribuição da faixa de granulometria para otimização do empacotamento, permitindo que partículas menores preencham os vazios intersticiais do empacotamento de partículas maiores.

3.1.5. Propriedades do Aço M*araging* Fabricado via MA

Foi reportado um aumento significativo na resistência a tração do aço *Maraging* 300 produzido por MA, comparado com processo convencional de forjamento. Tratamentos térmicos foram realizados em ambas condições, tendo elevado a resistência mecânica. Para um tratamento de envelhecimento de 480 °C por 5 h, o aço produzido diretamente por SLM teve sua resistência média a tração melhorada de 1290 para 2217 MPa. No entanto o tratamento térmico resultou também em uma queda de mais de 75% de energia absorvida nos ensaios de impacto Charpy (KEMPEN et al., 2011).

Os tratamentos térmicos após a fabricação do aço *Maraging* 300 por FSL influenciam as propriedades mecânicas, chegando em uma condição ótima para um envelhecimento de 460 °C por

8h, atingindo uma resistência a tração de 2017 MPa. Os pesquisadores sugerem que a precipitação de fases seja o fator governante na mudança das propriedades mecânicas do aço, e não a presença e formação de austenita reversa como se pensava (CASATI et al., 2016). Na avaliação da dureza do *Maraging* 300 via processo convencional (recozido, temperado e revenido) e via duas rotas de MA, foi verificado que o material produzido por MA sem envelhecimento apresentou uma dureza maior do que por processo convencional sem envelhecimento. No entanto, quando submetido ao processo de envelhecimento, o processo convencional supera em valor a dureza do processado por MA. Estes resultados foram atribuídos a presença da microsegregação gerada pela MA, formando austenita reversa e austenita retida, enquanto o processo convencional não apresenta austenita em sua microestrutura (JÄGLE et al., 2016).

A influência dos parâmetros de processamento durante a FSL foi pesquisada, relatando ser a velocidade de deslocamento do laser o fator de maior influência na densidade final do material (MARQUES et al., 2015). Mesmo com variações nos fatores de processamento, poucas mudanças microestruturais foram averiguadas.

Um dos estudos que se tem acerca da liga Fe-18Ni *Maraging* 300 relata um pequeno aumento na resistência a tração do aço, atingindo alta dureza e mais que 99 % da densidade teórica por meio de MA do tipo FSL (CASALINO et al., 2015). Há semelhança de valores de dureza dos corpos de prova da liga *Maraging* 200 processados na horizontal e vertical, sendo próximos de 360 HV. Amostras até 99,2 % foram obtidas e verificou-se uma melhora na resistência mecânica quando submetido a tratamento térmico, mantendo a 525 °C por 6 h, elevando a resistência a tração média de 1210 MPa para aproximadamente 1640 MPa, ultrapassando os valores de referência do material dado pelo fornecedor (BROOKES, 2016).

Um estudo relata a formação de 4 regiões distintas devido o aporte térmico da soldagem sendo estas a zona fundida, zona de super-aquecimento (acima de Ac3), zona de transição e zona dura para o processamento de MA via feixe de elétrons de uma liga *maraging* T250. Ocorre uma queda de dureza na zona de super-aquecimento porque há solubilização dos precipitados e crescimento de grão, e um aumento de dureza na zona dura por causa do efeito de revenimento e precipitação de fases duras (temperatura logo abaixo Ac1) (MO et al., 2009).

As propriedades mecânicas obtidas do fabricado por MA foram reportadas no geral como similares aos do convencional, obtendo maior limite de resistência a tração e menor alongamento final. Foi relatado também a ausência de anisotropia em relação às direções de processamento (SURYAWANSHI; PRASHANTH; RAMAMURTY, 2017).

3.2. Aços *Maraging*

Aços *maraging* são conhecidos por terem uma alta dureza sem perderem a tenacidade e ductilidade. São uma classe especial de aços baixo carbono de ultra alta resistência, tendo como principal elemento de liga o níquel, o qual forma intermetálicos de elevada dureza em uma matriz tipicamente martensítica. Tipicamente, elementos como molibdênio e cobalto também são adicionados. A origem da nomenclatura *maraging* vem do inglês, “mar” (martensita) + “aging" (processo térmico de envelhecimento), o qual é o processamento térmico utilizado para esta liga (ASM, 1991).

Várias composições foram criadas dentro da categoria do aço para fornecer diferentes níveis de resistência mecânica. As composições mais comuns foram desenvolvidas pela International Nickel Ltd. (Inco), as quais apresentam a resistência a tração em ksi no estado envelhecido do aço juntamente com o teor de níquel (SHA; GUO, 2009). A Tabela 1 resume as composições tradicionais fornecidas pela Inco.

Tabela 1. Designação das ligas *maraging* de acordo com Inco e composição química aproximada. Resistência em MPa fornecida (% em peso) (SHA; GUO, 2009).

Designação	**Ni**	**Mo**	**Co**	**Ti**	**Al**	**σ_{MAX} (MPa)**
18Ni (200)	18,0	3,3	8,5	0,2	0,1	1400
18Ni (250)	18,0	5,0	8,5	0,4	0,1	1700
18Ni (300)	18,0	5,0	9,0	0,7	0,1	2000
18Ni (350)	18,0	4,2	12,5	1,6	0,1	2400
18Ni (fundido)	17,0	4,6	10,0	0,3	0,1	1650

Aços carbono comuns são usualmente endurecidos pela austenitização da ferrita e sua subsequente transformação em bainita ou martensita, podendo haver precipitação de carbetos, nitretos ou outros intermetálicos (ASM, 1991). O aço *maraging* possui tipicamente uma matriz martensítica apesar do baixíssimo teor de carbono, o que aumenta a tenacidade e ductilidade. A presença do elemento de liga níquel também influencia a ductilidade do aço e sua tenacidade de modo a aumentá-la, além de proporcionar uma precipitação de intermetálicos de elevada dureza, causando um aumento drástico na resistência mecânica. A Figura 4 mostra a boa combinação de tenacidade à fratura e resistência mecânica do aço *maraging* em relação a outras ligas.

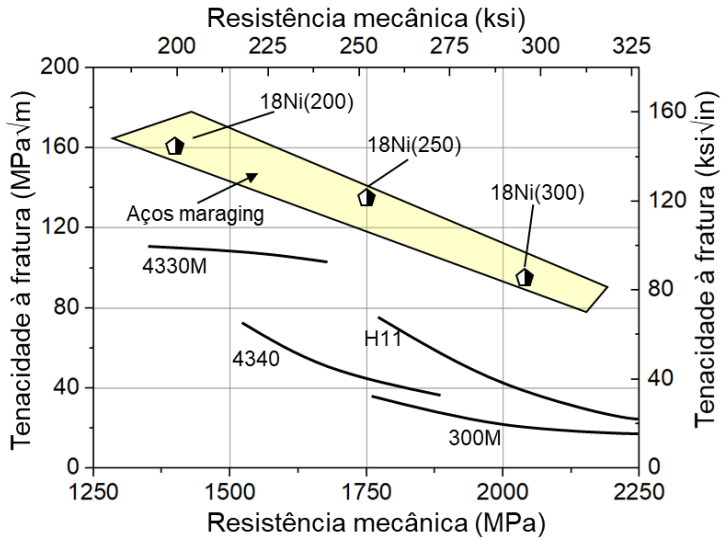

Figura 4. Gráfico de tenacidade à fratura e resistência mecânica em função da classe *Maraging*. Adaptado de J.C. Hamaker and A.M. Bayer, *Cobalt*, No. 38, 1968, p 3.

Aços *maraging* sofrem transformação martensítica mesmo com têmpera moderada e lenta (DECKER; EASH; GOLDMAN, 1962). A reação martensítica de aço *maraging* pode ser descrita como insensível à taxa de resfriamento. Como os aços *maraging* são aços de baixo carbono ultra-resistentes, a estrutura de martensita não apresenta tetragonalidade, mas sim uma estrutura cúbica centrada no corpo (DECKER; EASH; GOLDMAN, 1962).

O surgimento do aço *maraging* se deu com estudos da liga sistema ferro-níquel, o qual sofre aumento significativo da resistência mecânica com a adição de cobalto e molibdênio (DECKER; EASH; GOLDMAN, 1962; FLOREEN; DECKER, 1962). Posteriormente, três aços *maraging* baseados no sistema Fe-18Ni-Co-Mo foram concebidos, sendo intituladas como 18Ni 200, 250 e 300, substituindo as antigas ligas Fe-20Ni e Fe-25Ni (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990). Em geral, os níveis de resistência obtidos por essas ligas são determinados pelos teores de cobalto, molibdênio e titânio. O endurecimento e aumento da resistência mecânica da liga ocorre primeiramente pela adição combinada de cobalto e molibdênio, e posteriormente com a adição de titânio. A tenacidade da liga é otimizada por adição de elementos de liga que não causem endurecimento por solução sólida na martensita (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

Usualmente o aço *maraging* é fabricado por duas rotas de fundição distintas. A mais usual se utiliza da fundição dos constituintes em um forno de indução a vácuo (*vacuum induction melting – VIM*) e, em seguida, a refusão em forno a vácuo (*vacuum arc melting – VAR*) (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990). A série de maior controle e qualidade, que em geral são destinadas para uso de elevado risco como aeroespacial e aeronáutica, são produzidos via VAR seguido de VIM e posteriormente sofrem refusão em forno de escória eletrocondutora (*electroslag remelting furnace – ESR*) (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

3.3. Aplicação dos Aços *Maraging*

A proposta para utilização do *maraging* em 1959 era de sua aplicação para chapas de casco de submarinos, porém não sendo qualificados devido à insuficiente tenacidade à fratura (DECKER, 1979). No entanto, na mesma época o setor aeroespacial estava em ascendência, procurando metais com uma boa relação peso-resistência. O aço *maraging* recebeu suas primeiras aplicações em componentes espaciais como casco de foguete, módulos lunares e veículos exploratórios lunares (rover) (DECKER, 1979). Posteriormente o aço *maraging* chegou a ser utilizado no submarino de pesquisa Deep Quest, em 1960, sua primeira aplicação em submarino. Maiores estudos relataram a susceptibilidade do aço em sofrer fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão em meios aquosos, o que impediu maiores avanços e utilizações do aço *maraging* em submarinos na época (DECKER; FLOREEN; WILSON, 1988).

Em 1970, com a alta do cobalto, uma nova classe de *maraging* foi ganhando espaço, o *maraging* sem cobalto (*cobalt-free*), sendo feita uma categorização primária do *maraging* como sendo com ou sem adição de cobalto (DECKER, 1979; SHA; GUO, 2009).

No seu surgimento, o aço *maraging* possuía aplicações para ferramental, moldes, eixos, no setor militar, tendo sido aplicado algumas vezes para caso de submarino e de foguetes, aeronáuticas como engrenagens e trem de pouso, e até mesmo no setor automotivo, tendo como vantagem, não só suas propriedades mecânicas, mas seu custo por necessitar de menos tratamentos térmicos que outros aços da época, e uma usinabilidade muito boa quando no estado solubilizado (DECKER, 1979). O aço *maraging* veio a ter também aplicações na área nuclear, na construção de centrífugas de enriquecimento de urânio (DECKER; FLOREEN; WILSON, 1988).

Atualmente, o aço *maraging* vendo sendo muito utilizado na MA por FSL devido sua composição química e propriedades. A FSL, conforme abordado nos itens anteriores, consiste na fusão total ou parcial de uma superfície de pó, gerando altos picos de temperatura como também altas taxas de aquecimento e resfriamento. Estes ciclos térmicos podem causar têmpera, distorção geométrica, trincas a quente e a frio e um baixo teor de carbono se torna um requisito para a processabilidade de um material via MA. Assim sendo, o aço *maraging* tem sido alvo de estudo e uso na FSL por possuir um teor de carbono abaixo de 0,03 % e boa estabilidade dimensional (MARQUES et al., 2015; ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

3.4. Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos mais comuns aplicados no aço *maraging* são o de solubilização e envelhecimento. Primeiramente uma matriz martensítica é formada no aço *maraging* para em seguida se aplicar o processo de envelhecimento. A formação da martensita ocorre diretamente no processo de recozimento para solubilização. O recozimento da solubilização tem como intuito a redistribuição dos elementos de liga de volta para a matriz em forma de solução sólida, dissolvendo qualquer precipitado formado oriundo de um possível histórico térmico anterior (ASM, 1991). Para tal, é necessário aquecer a liga acima do patamar completo de austenitização, Ar3, e deixar por um período de tempo em isoterma para redistribuição dos elementos na rede cristalina e, em seguida, resfriamento à temperatura ambiente. Tal procedimento é mandatório no uso das ligas 18 Ni e, em geral, o procedimento padrão se baseia no aquecimento a 815 °C por 1 h, seguido por resfriamento ao ar (ASM, 1991). Mesmo em resfriamento muito brando, como ao ar, as ligas 18 Ni sofrem transformação martensítica devido ao alto teor de elementos de liga presentes. No entanto, a martensita é formada sem gerar grandes distorções dimensionais, uma vez que o baixo teor de carbono impede a formação de uma rede tetragonal de corpo centrado, sendo formada a martensita numa forma cúbica de corpo centrado, apresentando uma maior ductilidade e tenacidade (ASM, 1991; DECKER; EASH; GOLDMAN, 1962).

Na forma anterior ao envelhecimento, a dureza apresentada pelo aço é significativamente inferior, facilitando os processos de usinagem e acabamento. Por isso geralmente o aço é submetido a solubilização antes de sua usinagem. No entanto, caso um encruamento superficial seja indesejado, a usinagem pode ser aplicada após o tratamento térmico de envelhecimento, sendo necessárias algumas práticas de cautela como o uso de vácuo, atmosfera de controle de ar circulante ou banho de sais para minimizar os danos à superfície. Geralmente, as atmosferas endotérmicas são usadas em conjunto com fornos de circulação de ar com controle atmosférico. Uma pressão positiva na atmosfera do forno por gás inerte pode ser desejada durante um processo de solubilização caso haja necessidade da utilização de vácuo no forno. Isto para evitar a possível perda de elementos de liga em baixos níveis de vácuo (ASM, 1991).

Quando componentes maiores da liga são necessários sem distorção dimensional, um duplo tratamento de térmico pode ser aplicado, com uma etapa intermediária de alinhamento do componente, sendo aplicados frequentemente com o componente na direção vertical para evitar distorções. A temperatura inicial de recozimento pode variar entre 815 e 980 °C, faixa onde as tensões residuais podem ser aliviadas e completamente removidas. Ocorre então o resfriamento até a temperatura ambiente, e se necessário, realiza-se algum procedimento para endireitar o componente

(ASM, 1991). Posteriormente, um novo aquecimento é feito para se atingir uma temperatura de recozimento na faixa 790 a 815 °C para remover tensões oriundas do processo mecânico de alinhamento do componente e minimizar distorções. Caso o componente seja tratado termicamente, sofra alinhamento e então siga para o tratamento térmico de envelhecimento, a distorção sanada durante o alinhamento pode retornar devido ao efeito de memória de forma da martensita em ripa do ferro-níquel de baixo teor de carbono (ASM, 1991). As ligas de 18 Ni fundidas geralmente recebem duplo tratamento térmico antes da solubilização padrão a 815 °C, consistindo em um aquecimento inicial de 1150 °C por 1 h com resfriamento ao ar livre, e reaquecimento a 595 °C por 1 h, seguido de resfriamento ao ar livre. Este pré-tratamento é um ciclo de homogeneização seguido de super-envelhecimento antes do tratamento padrão de solubilização. O tratamento isotérmico de 595 °C visa a reversão da austenita para proporcionar locais para nucleação de recristalização quando o recozimento padrão de solubilização de precipitados for aplicado (tratamento padrão a 815 °C) (ASM, 1991). O tratamento de solubilização por recozimento que segue os ciclos de homogeneização e super-envelhecimento é similar ao de produtos forjados.

O tempo e a temperatura de recozimento para solubilização causam um efeito nas propriedades finais da liga já envelhecida. No que tange a temperatura de recozimento, pouca alteração é causada nas propriedades mecânicas finais do componente após o envelhecimento, sendo que para maiores temperaturas, há uma tendência suave de queda de resistência mecânica e o alongamento permanece praticamente inalterado, como mostra a Figura 5.

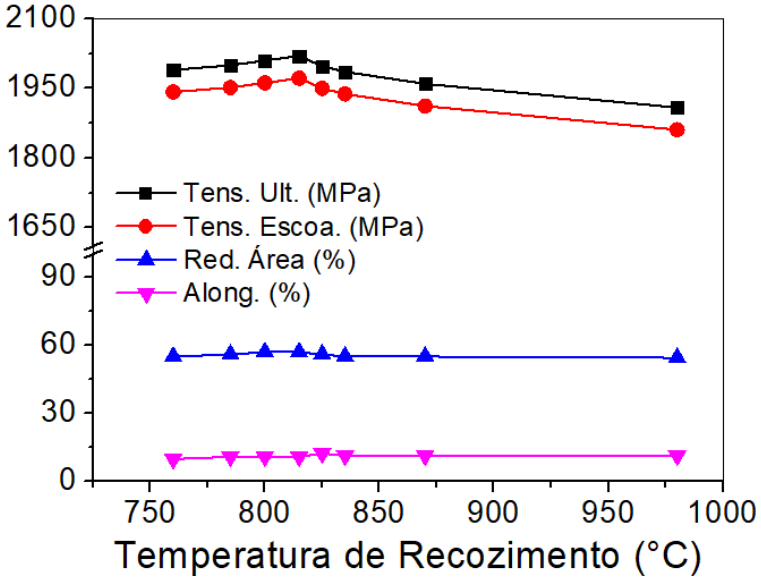

Figura 5. Gráfico mostrando a influência da temperatura de recozimento para solubilização nas propriedades mecânicas do aço de tensão última, tensão de escoamento, redução da área transversal e alongamento. Em geral nota-se uma tendência de leve aumento até a temperatura de 825 °C, com uma posterior leve diminuição até 980 °C. Gráfico adapatado de (ASM, 1991). Tratamento térmico de recozimento de acordo com a temperatura indicada durante 30 minutos, seguido de envelhecimento a 480 °C durante 3 h.

Os aços *maraging* são geralmente solubilizados a uma determinada temperatura por 1 h. Pode-se obter resistências maiores em casos de tempos de recozimento para solubilização mais curtos. No entanto, um cuidado deve ser tomado para garantir a dissolução completa dos agentes intermetálicos endurecedores da matriz. Tratamento para solubilização em geral perdura 1 h, havendo casos de crescimento de grão para tempos mais longos, como, por exemplo, os aços marinhos com teor de boro, os quais apresentam crescimento de grão quando tratados por mais de 6 h a 955 °C (ASM, 1991).

Tratamentos térmicos de ciclagem nos aços *maraging* podem ser utilizados com a finalidade de redução do tamanho de grão. Ciclagem térmica entre as temperaturas de transformação martensítica M_f e a temperatura de austenitização A_{e3}, podendo ser superior à temperatura de recozimento para solubilização, é aplicada, gerando transformações do tipo martensita-austenita e austenita-martensita, deixando ilhas de austenita que atuam como pontos de recristalização e refino de grão no aumento da temperatura de um ciclo posterior (ASM, 1991; GOLDBERG, 1968; NAKAZAWA; KAWABE; MUNEKI, 1977, 1983). As deformações impostas pelas transformações displacivas por cisalhamento sem difusão de martensita-austenita e austenita-martensita também fornecem maior força motriz para a recristalização durante esses ciclos térmicos. Fora reportado um refino de uma microestrutura com tamanho de grão ASTM de 00/1 para um tamanho de grão ASTM de 6/7 em 18 Ni *maraging* 300 após três ciclos térmicos entre a temperatura ambiente e 1025 °C (ASM, 1991).

3.4.1. Precipitação de Intermetálicos

Os aços *maraging* são submetidos ao tratamento térmico comum de envelhecimento para precipitação de intermetálicos endurecedores da matriz os quais aumentam significativamente a resistência mecânica do aço. O tratamento típico de endurecimento por envelhecimento após o recozimento para solubilização consiste no reaquecimento da liga na faixa de temperatura de 455 a 510 °C, mantendo em isoterma, ou seja, na mesma temperatura sem variar por 3 a 12 h. O resfriamento posterior ocorre ao ar livre até a temperatura ambiente. A temperatura mais típica de ser aplicada é de 480 °C para os aos *maraging* de classe 200, 250 e 300, sendo são mantidos de 3 a 8 h. Isto porque a 480 °C fornece o pico de resistência da liga, como mostra a Figura 6. Para a classe 18 Ni *maraging* 350, o tratamento geralmente tem duração de 6 a 12 h a 480 °C (ASM, 1991). A Tabela 2 mostra em resumo os típicos tratamentos térmicos, incluindo o envelhecimento, e suas propriedades mecânicas resultantes para diversas ligas *maraging*.

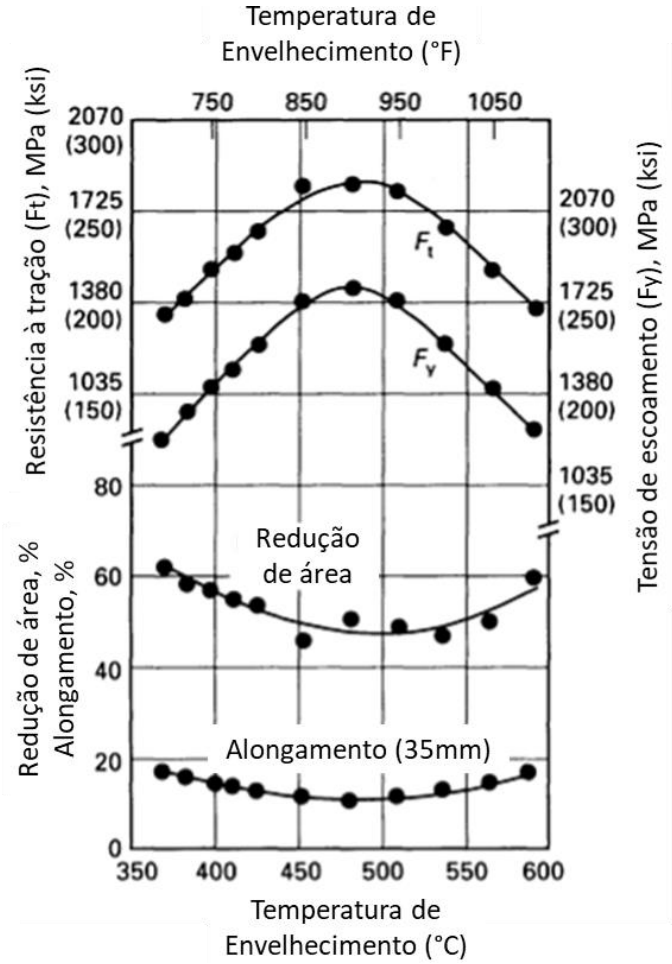

Figura 6. Efeito da temperatura de envelhecimento nas propriedades mecânicas de resistência à tração, tensão de escoamento, redução da área transversal e alongamento da liga 18 Ni *maraging* 250, fundido a vácuo. Tratamento térmico: solubilização a quente tratada a 815 °C (1500 ° F) por 1 h, resfriada a ar e envelhecida na temperatura indicada durante 6 h. Pico de resistência mecânica se dá num tratamento de aproximadamente 480 °C. Adaptado de (ASM, 1991).

Tabela 2. Propriedades mecânicas típicas de diversas classes do aço *maraging* 18 Ni numa condição tratada termicamente e envelhecida de acordo com o usual (ASM, 1991).

Classe	**Tratamento térmico**	**σ_y (MPa)**	**σ_u (MPa)**	**Alongamento em 50 mm (%)**	**Redução da Área (%)**	**Tenacidade à Fratura (MPa√m)**
***Maraging* 200**	815 °C/1 h + 480 °C/3 h	1400	1500	10	60	200
***Maraging* 250**	815 °C/1 h + 480 °C/3 h	1700	1800	8	55	120
***Maraging* 300**	815 °C/1 h + 480 °C/3 h	2000	2050	7	40	80
***Maraging* 350**	815 °C/1 h + 480 °C/12 h	2400	2450	6	25	43
***Maraging* Fundido**	1150 °C/1 h + 595 °C/1 h + 815 °C/1 h + 480 °C/3 h	1650	1750	8	35	105

O estudo do fenômeno de formação dos precipitados intermetálicos é grande importância nas ligas *maraging* pois são estes que oferecem à liga o acréscimo substancial de limite de resistência. O envelhecimento por precipitação de intermetálicos dos aços *maraging* tem sido relacionado a dois mecanismos distintos. O primeiro mecanismo tem sido atribuído à redistribuição e ordenamento de curto alcance do cobalto na solução sólida, e o segundo mecanismo envolve a precipitação de compostos intermetálicos ricos em níquel na matriz martensítica (ASM, 1991). Embora esses dois mecanismos ocorram separadamente, eles estão intimamente inter-relacionados. O estudo de difração de nêutrons realizado em uma liga 18 Ni *maraging* 350 revelou a existência de um alto grau de ordenamento de curto alcance na microestrutura após envelhecimento a 510 °C por 3 h (RACK; KALISH, 1971). Foi com base neste estudo que esse fenômeno de ordenação de curto alcance ganhou maior notoriedade e resultou no conhecimento da formação de regiões ricas em ferro e cobalto e regiões ricas em níquel. Tal fenômeno é similar aos tratamentos cíclicos estudados na época para reversão da martensita em austenita causando formações de regiões ricas em elementos estabilizadores de austenita e outras com elementos estabilizadores de ferrita (ANTOLOVICH; SAXENA; CHANANI, 1974; GOLDBERG, 1968), o qual será citado mais adiante neste trabalho.

É reportado que a existência de regiões ordenadas em curto alcance e ricas em elementos presentes nos precipitados intermetálicos influenciam o subsequente endurecimento por precipitação da liga. Há uma variedade de compostos intermetálicos que se formam durante o envelhecimento da liga, como Fe2Mo, Fe7Mo6, Ni3Ti, Ni3Mo, entre outros (MOSHKA et al., 2015). Em relação, por exemplo, aos precipitados compostos de níquel formados nos aços *maraging* durante o envelhecimento, a formação destes ocorre principalmente nas regiões ricas em níquel que foram formados na estrutura ordenada de curto alcance (ASM, 1991; RACK; KALISH, 1971). Além disso, a formação de regiões ricas em ferro e cobalto tendem a estabilizar esses mesmos precipitados, porque a forte atração interatômica entre ferro e cobalto inibe a difusão de ferro para as regiões ricas em níquel. Isso, por sua vez, retarda a formação e substituição dos precipitados ricos em níquel por precipitados mais estáveis ricos em ferro, de acordo com o equilíbrio termodinâmico da liga. Tal fenômeno é difusivo e dependente do tempo. Há portanto um tempo para reordenação dos elementos em regiões de elementos de maior afinidade com níquel (e, assim sendo, maior afinidade com a austenita) e outra região, majoritariamente dominada pela afinidade com o ferro (e, assim sendo, maior afinidade com a ferrita). Após esta reordenação, a precipitação dos intermetálicos ocorreria de forma organizada na rede cristalina (ASM, 1991; RACK; KALISH, 1971). Outros estudos utilizam espectroscopia de Mössbauer mostrando que, de fato, nos estágios iniciais há uma redistribuição dos elementos, formando ilhas de níquel-molibdênio-titânio e ferro-cobalto (LI; YIN, 1995; MARCUS; FINE; SCHWARTZ, 1967) como mostrados na Figura 7.

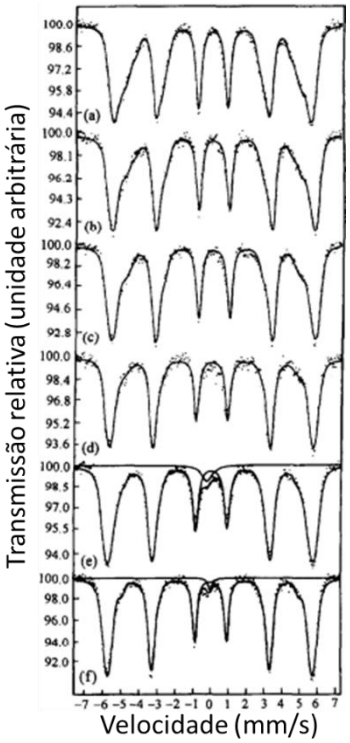

Figura 7. Análise por espectroscopia de Mössbauer num aço 18 Ni *maraging* 350, mostrando o efeito do envelhecimento ao longo do tempo em relação a composição química pontual do aço. Condição a) solubilizada; envelhecida a 500 °C por b) 2 minutos; c) 5 minutos; d) 15 minutos; e) 30 minutos; f) 60 minutos (LI; YIN, 1995).

Os precipitados reportados como típicos de serem formados no aço *maraging* são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Precipitados intermetálicos usualmente formados na microestrutura da liga *maraging*, um sistema Fe-Ni-Co-Mo-Ti (MOSHKA et al., 2015).

Fases	**Composição / Estequiometria**	**Estrutura cristalina**	**Parâmetro de rede**
Fase μ (mi)	Fe_7Mo_6	Romboédrica	a=4,751 Å c=8,988 Å γ=120 °
Fase Laves	Fe_2Mo	Hexagonal	a=4,755 Å c=7,767 Å
Ni3Ti	Ni_3Ti	Hexagonal	a=5,096 Å c=8,304 Å
Ni3Mo	Ni_3Mo	Ortorrômbica	a=5,064 Å b=4,224 Å c=4,448 Å
S	A_8B	Hexagonal	a=7,04 Å c=2,48 Å
ω	A_2B	Hexagonal	a=~4,0 Å c=~2,4 Å

No entanto há uma diferença de cinética de formação dos intermetálicos, sendo que a literatura indica o Ni_3Ti e Ni_3Mo como sendo os precipitados formados predominantemente durante o envelhecimento, enquanto as fases mais estáveis como Fe_2Mo e Fe_7Mo_6 sendo formadas após um maior tempo de tratamento térmico de envelhecimento (MOSHKA et al., 2015; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993). A Figura 8 mostra a imagem feita por microscopia de transmissão, revelando os precipitados classificados como Ni_3Ti.

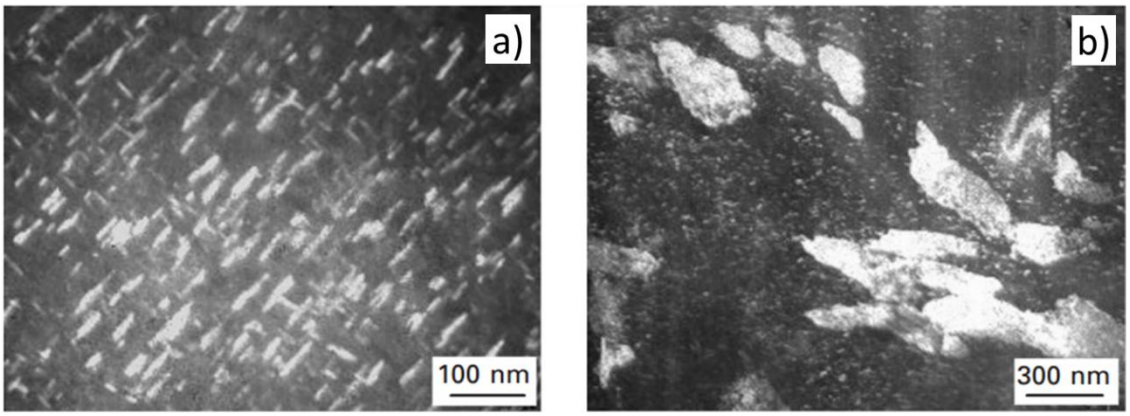

Figura 8. Microestrutura típica do aço *maraging* sem adição de cobalto, envelhecido a 540 °C durante 3 h. (a) Imagem de campo escuro mostrando precipitados de Ni3Ti; (b) imagem de campo escuro mostrando a presença de austenita reversa entre as ripas de martensita e dentro das ripas de martensita (SHA; GUO, 2009).

3.4.2. Aspectos Termodinâmicos e Cinéticos de Precipitação

O tratamento térmico de envelhecimento nas ligas *maraging* causa a formação de uma nova fase na matriz microestrutural, ou seja, a precipitação de uma nova fase pela decomposição de uma fase já existente. Esse fenômeno pode ser dividido em três etapas: (1) a formação de núcleo(s) da nova fase; (2) o crescimento destes núcleos; e (3) o aumento do precipitado sem alteração na sua fração total na microestrutura. A nucleação dos precipitados pode ocorrer de duas maneiras: se a formação flutuante de pequenos núcleos causa uma diminuição da energia livre do sistema, então não há uma barreira energética para tal reação e a reação é dita ser espontânea por decomposição espinodal. Na decomposição espinodal, o material é inerentemente instável a estas pequenas flutuações de composição e, portanto, decompõe-se espontaneamente; caso as formações flutuantes desta nova fase forem instáveis, ou seja, sofrem a possibilidade de dissolução na matriz novamente, então há a presença de uma barreira de nucleação em termos termodinâmicos (MARTIN, 1998). A reação de precipitação normal envolve uma nucleação termicamente ativada, ou seja, a formação de um núcleo do precipitado está associada à uma metaestabilidade. Aleatoriamente pelo movimento atômico a rede cristalina requer a ocorrência de uma flutuação de composição relativamente grande

para vencer a barreira de energia e estabilizar a fase formada. Esse fenômeno obedece a lei do tamanho crítico do núcleo, o que ditará se este será estabilizado ou se dissolverá na matriz novamente como mostra a Figura 9.

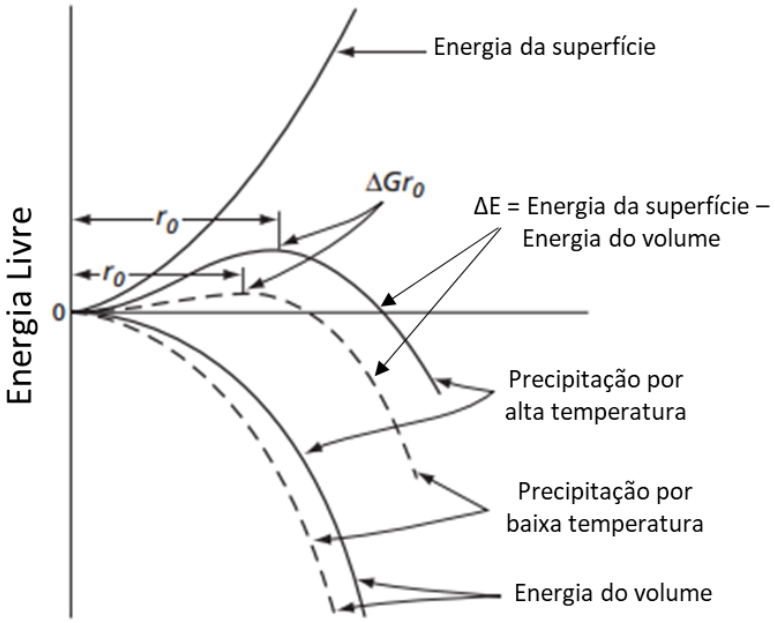

Figura 9. Efeito da temperatura de precipitação na energia livre de uma partícula em função do raio, admitindo-se uma partícula esférica. Para sistema onde menores temperaturas são necessárias para precipitação, menores tamanhos de núcleos são requeridos, enquanto para maiores temperaturas, maior a barreira energética, maior o raio necessário da partícula (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009; SHA; GUO, 2009)

A formação de uma segunda fase por decomposição espinodal causa uma distribuição uniforme e homogênea de partículas de uma segunda fase de forma coerente com a matriz, ou seja, sem perder o padrão da rede cristalina, ou com pequenas distorções apenas do padrão cristalográfico. Nesse tipo de transformação as mudanças de composição ocorrem com o decaimento da energia livre total do sistema, tendo uma mudança de uma fase homogênea inicial de composição A que é metaestável em relação a formação de uma nova fase, resultando na presença de duas fases de composição B e C como mostra na Figura 10. Uma queda na energia livre do sistema ocorre com a decomposição de apenas uma fase em duas, sem que haja uma barreira de energia termodinâmica, sendo que tal decomposição espinodal ocorre simultaneamente ao longo da matriz sem que haja um etapa bem determinada para a formação da nova fase (MARTIN, 1998).

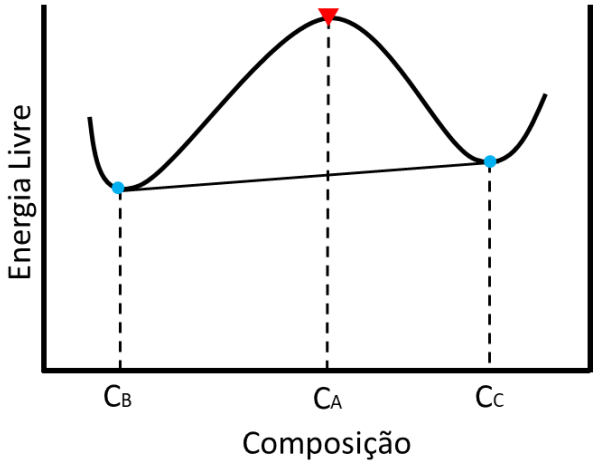

Figura 10. Gráfico termodinâmico de energia livre por composição química mostrando a decomposição de uma fase incial em duas por transformação espinodal, de composição A inicial representado por triângulo para composições B e C representados por pontos. Fonte: próprio autor.

A formação de uma nova fase por precipitação, nucleação e crescimento envolve uma barreira termodinâmica a ser superada para a formação de um núcleo e seu posterior crescimento. Existe portanto uma relação energética a qual determina a taxa em que a barreira para nucleação é superada, e assim a formação de núcleo(s) ocorre. Nucleação que ocorre sem um local preferencial, ou seja, aleatoriamente ao longo de um sistema, é caracterizado como homogêneo. No entanto, na maioria dos casos existem lugares preferenciais na microestrutura do material onde a nucleação é observada mais frequentemente. Estas regiões são caracterizadas por possuírem uma maior energia livre em relação ao restante da estrutura, e é caracterizada por desarranjos atômicos como contornos de grãos, discordâncias, inclusões. Estas regiões possuem alta energia livre por átomo e assim se torna um lugar mais susceptível a ser um local de nucleação preferencial durante a transformação, sendo a nucleação caracterizada como heterogênea quando há tais tipos de locais preferenciais para nucleação (MARTIN, 1998).

Há uma nomenclatura e descrição adequada para relacionar as direções entre a matriz e o precipitado. Nesta descrição, existem dois fatores independentes que são levados em consideração: (i) a relação de orientação entre as redes cristalinas da matriz e precipitado deve ser descrita; (ii) no caso de precipitados tipo placa, o plano-hábito deve ser descrito, sendo este o plano da matriz que é paralelo ao plano do precipitado tipo placa formado. No primeiro caso a descrição pode ser normalmente definida por planos e direções paralelas a cada fase, sendo o modo usual a ser apresentado com um conjunto de um plano paralelo de cada fase e uma direção paralela de cada fase. No caso de precipitados em forma de bastonete, somente a direção da matriz paralela ao eixo do precipitado precisa ser definida. A nomenclatura é exemplificada abaixo (MARTIN, 1998).

$(h\ k\ l)_\alpha \parallel (h\ k\ l)_\beta$, $[u\ v\ w]_\alpha \parallel [u\ v\ w]_\beta$

Na formação de precipitados, a relação de interface entre as estruturas cristalinas da matriz e do precipitado é um fator importante a qual influenciará nas propriedades do material. Há uma divergência estrutural entre a matriz e o precipitado e uma descontinuidade desta estrutura cristalina em sua interface, portanto, energia da interface surgirá deste fator. Existem três casos importantes para definir, os quais são representados na Figura 11 (MARTIN, 1998).

(a) Relação coerente: caso em que as estruturas da rede cristalina da matriz e do precipitado são semelhantes ou iguais, possuindo um paralelismo na região de interface. Este é o caso, por exemplo, da formação fase Ni_3Al (γ') em Ni. Em caso de não igualdade da rede cristalina entre as fases, haverá uma distorção atômica e a produção de um campo de tensão atuante local.

(b) Relação semi-coerente: é caso quando as duas fases presentes estão dispostas de tal maneira que uma interface bem definida pode ser construída a partir de defeitos como discordâncias ou vacâncias. A fase θ' no sistema AlCu é um exemplo.

(c) Relação não-coerente: caso quando a rede cristalina das fases é muito diferente uma da outra, sem haver possibilidade da formação de uma interface bem definida por arranjos atômicos, sendo uma interface semelhante a uma estrutura de contorno de grão de alto ângulo. A fase θ do sistema AlCu pode se precipitar desta forma.

No caso das energias de interface, pode-se dizer que um precipitado coerente possui um arranjo coincidente, minimizando a energia de interface, enquanto um precipitado não-coerente possui uma complexidade na interface entre o precipitado e a matriz assim como em contornos de alto ângulo, sendo necessária a presença de diversos defeitos para minimizar a energia, portanto, tal interface é caracterizada como sendo de alta energia (MARTIN, 1998).

O sistema AlCu é um caso estudado da formação de precipitados na matriz, os quais se formam com composições e morfologias distintas de acordo com a temperatura ou o tempo de tratamento. Inicialmente tem-se (1) fase α supersaturada, e em sequência, com tratamento de envelhecimento: (2) zonas Guinier-Preston coerentes com a matriz (conhecido como zona GP). Este é o precipitado final abaixo de 100 °C; (3) precipitado intermediário θ" em forma de placa, de forma coerente e semi-coerente; (4) precipitado intermediário θ' semi-coerente; (5) fase estável θ, Cu_2Al, em uma matriz da fase α em equilíbrio. A cinética de formação dos precipitados no sistema binário AlCu está representado pelas Figuras 12 e 13.

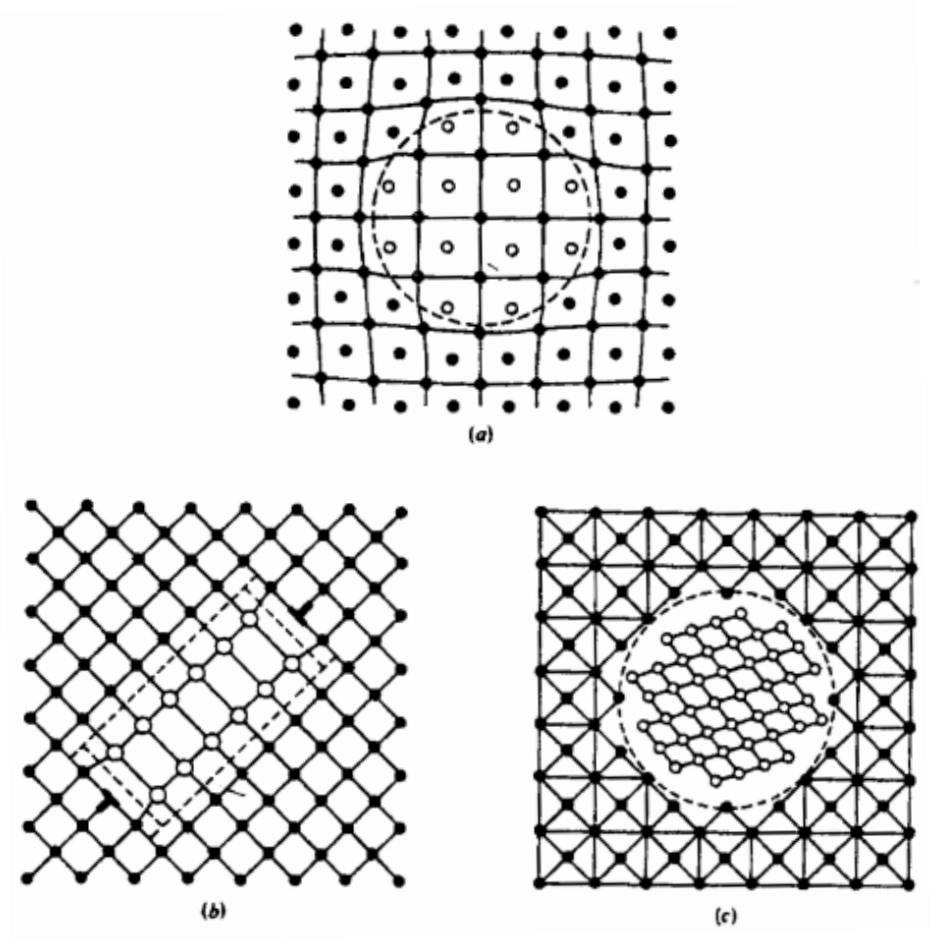

Figura 11. Figura esquemática das redes cristalinas matriz-precipitado mostrando os três casos possíveis de relação entre os arranjos estruturais: (a) precipitado coerente mostrando as tensões de coerência na matriz; (b) precipitado semi-coerente com discordâncias na interface; (c) precipitado não-coerente (MARTIN, 1998).

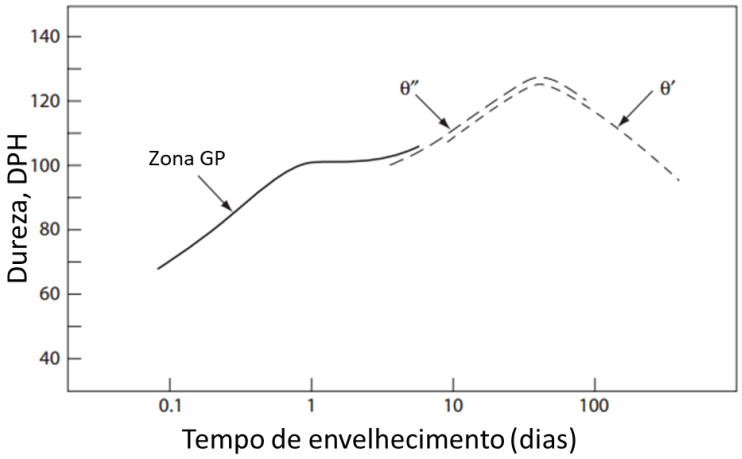

Figura 12. Curva de envelhecimento isotérmico da liga Al - 4 % Cu, mostrando variação da dureza em função do tempo de tratamento de envelhecimento a 130 °C. Aumento inicial da dureza ocorre pela formação de precipitados coerentes e aumento de sua fração na matriz, da zona GP até pico de θ”. Posterior decaimento de dureza advém da formação majoritária de fase semi-coerente θ’ e menor quantidade da fase coerente θ”. Posterior aumento de tempo incorrerá na formação do precipitado θ (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009).

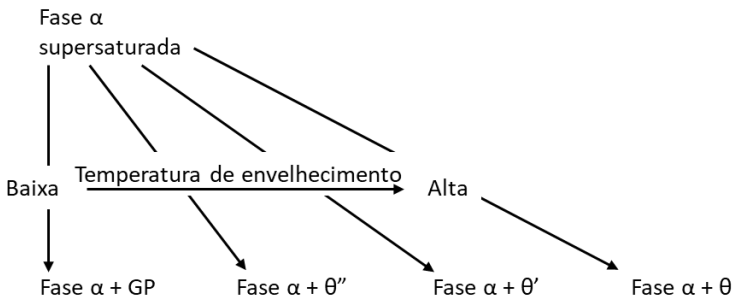

Figura 13. Sequência de formação de precipitados intermetálicos de acordo com a temperatura no sistema binário AlCu (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009).

Tal sequência de formação dos precipitados no sistema do AlCu também segue formação de diferentes tipos de precipitados e engrossamento dos precipitados, o que também causa a perda da coerência em relação a matriz. O aço *maraging* apresenta comportamento de forma semelhante, sendo sua formação dos precipitados de baixa energia de ativação um processo termicamente ativado. A decomposição da solução sólida do aço *maraging* exige a elevação da temperatura para uma maior difusão dos átomos, assim possibilitando a flutuação composicional local para superar a barreira de energia e formar um núcleo com um raio crítico estável (MASNERI, 2016; PETERS; CUPP, 1966). Há uma série de temperaturas e tempos de tratamento para causar a precipitação de outros compostos intermetálicos, como mostrados na Figura 14 e o prolongamento da isoterma de precipitação também causa o engrossamento dos precipitados, como mostrado na Figura 15.

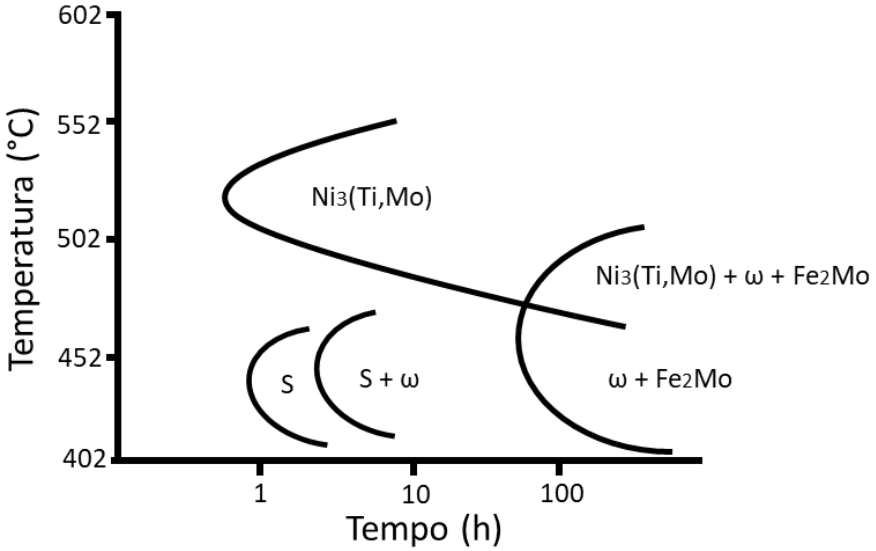

Figura 14. Diagrama Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) da liga *maraging* 350 mostrando formação de precipitados intermetálicos em função da temperatura e tempo de tratamento (TEWARI et al., 2000).

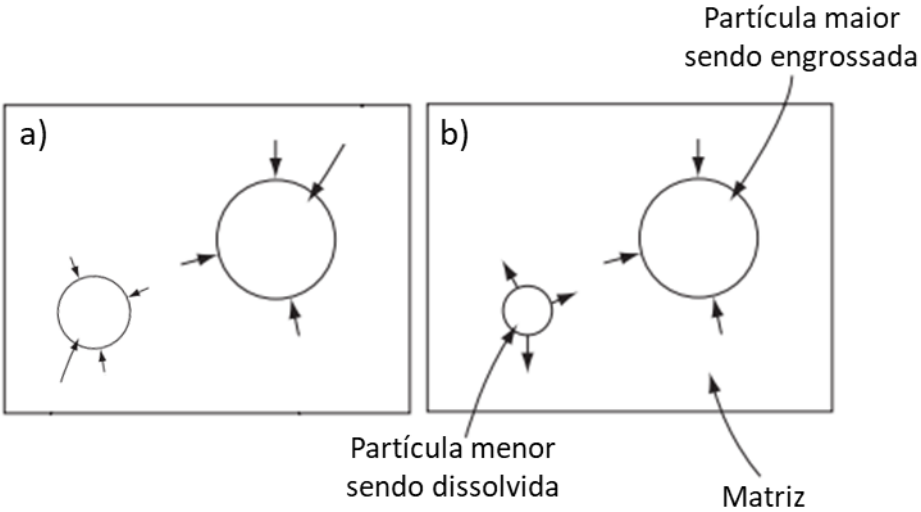

Figura 15. Estágios de crescimento e engrossamento dos precipitados intermetálicos. a) mecanismo de crescimento dos precipitados; b) mecanismo de engrossamento de alguns precipitados pela dissolução de outros. As setas nas superfícies das partículas indicam a direção do fluxo de átomos de soluto (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009).

Fora reportado um acréscimo de dureza até um pico máximo com posterior decaimento como esperado por engrossamento dos precipitados como mostrado na Figura 16 (PETERS; CUPP, 1966). Assim como na Figura 6, temperaturas maiores causaram uma diminuição da resistência máxima obtida, podendo-se atribuir esse fenômeno ao super-envelhecimento da liga, formação e engrossamento dos precipitados. No caso da Figura 16, os autores conduzem o experimento para tempos maiores do que 6 h, diferente do que fora reportado anteriormente na Figura 6. Assim, tendo como limitante um envelhecimento de 6 h, a temperatura de 482 °C também apresentaria o maior valor de dureza, no entanto para a condição 426 °C os precipitados ainda estão se formando de forma coerente com a matriz, atingindo o pico de dureza, e provavelmente de resistência mecânica também em torno de 100 h de tratamento (MARTIN, 1998; PETERS; CUPP, 1966).

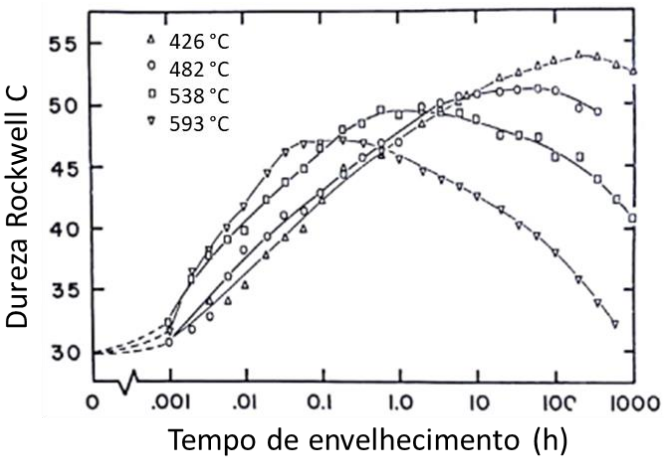

Figura 16. Gráfico de dureza por tempo de envelhecimento para 4 diferentes temperaturas de envelhecimento de um aliga comercial *maraging* 250 (PETERS; CUPP, 1966).

Um estudo atual revelou comportamento similar para uma liga *maraging* 300 produzida via MA-FSL, mostrando que a cinética de formação dos precipitados intermetálicas da liga *maraging* é mais lenta para temperaturas menores, demorando mais tempo para atingir seu pico de propriedade mecânica e mais tempo também para sofrer o super-envelhecimento, como mostrado na Figura 17 (CASATI et al., 2016). Um outro fator observado é que para temperaturas maiores, menores são os picos de dureza como mostrados na Figura 16. Isto se deve ao fato de um crescimento rápido e desordenado, formando precipitados semi-coerentes e não-coerentes com a matriz. Os precipitados não-coerentes são chamados também de dispersóides e estes atuam apenas quando as discordâncias atingem sua superfície, atuando como um obstáculo. Já os precipitados coerentes e semi-coerentes causam uma distorção da rede, formando um campo tensional que tende a repelir a discordância, retardando o movimento da mesma quando se aproxima do precipitado (MARTIN, 1998).

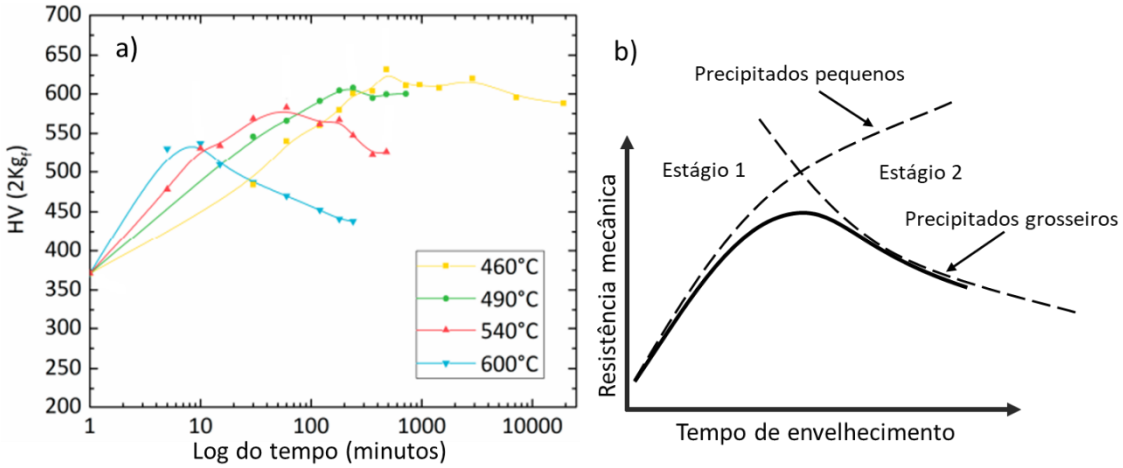

Figura 17. Relação de dureza e resistência mecânica de acordo com a temperatura e tempo de tratamento térmico de envelhecimento. Em a) relação de dureza com temperatura e tempo de envelhecimento de uma liga *maraging* 300 produzida via MA-FSL (CASATI et al., 2016), b) relação de tamanho do precipitado intermetálico de acordo com o tempo de tratamento e o aumento de resistência mecânica na qual implicará (GUO; SHA, 2002)

No primeiro estágio de envelhecimento as partículas são majoritariamente pequenas e coerentes ou semi-coerentes. Quando tal microestrutura é submetida a esforços acima da tensão de escoamento, inicia-se os movimentos de discordâncias, as quais cortam o precipitado a fim de ultrapassá-los e continuar seu movimento. No entanto, os precipitados coerentes e semi-coerentes causam uma distorção na rede cristalina para manter a coincidência de ligações atômicas na interface das fases. Tal campo tensional exerce uma força que retarda a discordância, e para esta conseguir passar pelo precipitado, uma força de igual ou maior magnitude precisa ser exercida sobre a discordância contra o precipitado. Desde partículas relaxar na interface quando o raio cresce, este mecanismo é importante apenas na fase inicial de envelhecimento (MARTIN, 1998).

Há um aumento de energia ou um aumento de resistência via repulsão química resultante da configuração atômica deixada pelo movimento da discordância através das partículas. Há a criação de um área maior de interface da partícula com a matriz e da criação de um contorno de anti-fase, uma defasagem na rede cristalina do precipitado, causando repulsão atômica, criando um campo de tensão local, como mostrado na Figura 18.

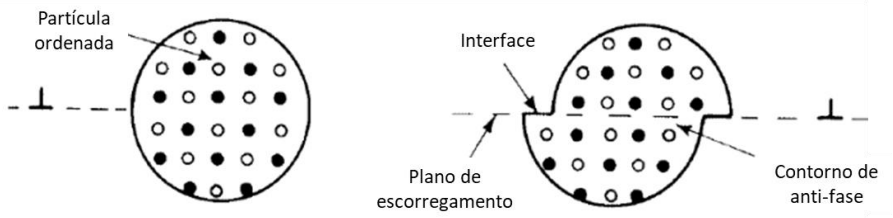

Figura 18. Desenho esquemático de cisalhamento do precipitado pela discordância e do aumento de resistência via repulsão de ligação química (MARTIN, 1998).

3.4.3. Reversão da Martensita em Austenita

Maraging é um tipo de aço de ultra-alta resistência e seu nome indica a combinação de uma matriz martensítica endurecida pela precipitação de intermetálicos durante os tratamentos de envelhecimento (MILLÁN et al., 2014). Além disso, foi sugerido que mudanças na ductilidade e resistência à tração deste material são principalmente regidas pela formação de precipitados durante o envelhecimento, enquanto a reversão da martensita em austenita desempenha um papel secundário (CASATI et al., 2016). No entanto, alguns autores acreditam que a austenita reversa é responsável por melhorar as propriedades mecânicas de ductilidade e tenacidade por um mecanismo conhecido como plasticidade induzida por transformação (do inglês, TRIP – *transformed induced plasticity*) (DMITRIEVA et al., 2011). De acordo com Ooi, et al., a presença de austenita reversa é benéfica principalmente por sua capacidade de aumentar a resistência do aço por encruamento durante deformações, por exemplo, nos testes de tração (OOI et al., 2013). No entanto, a presença de altas quantidades de austenita reversa não necessariamente resulta em um aumento do alongamento, causando uma redução da resistência à tração (DMITRIEVA et al., 2011; OOI et al., 2013).

Estudos iniciais buscaram refinamento microestrutural e reversão da martensita em austenita por meio de ciclos térmicos, de acordo com o digrama de transformação da liga ferro-níquel como mostra a Figura 19 a). Uma série de tratamentos acima da temperatura Ac3 ou entre Ac3 e Ac1 foram aplicados repetidas vezes por tempos de isoterma muito curtos, como mostra a Figura 19 b) (ANTOLOVICH; SAXENA; CHANANI, 1974).

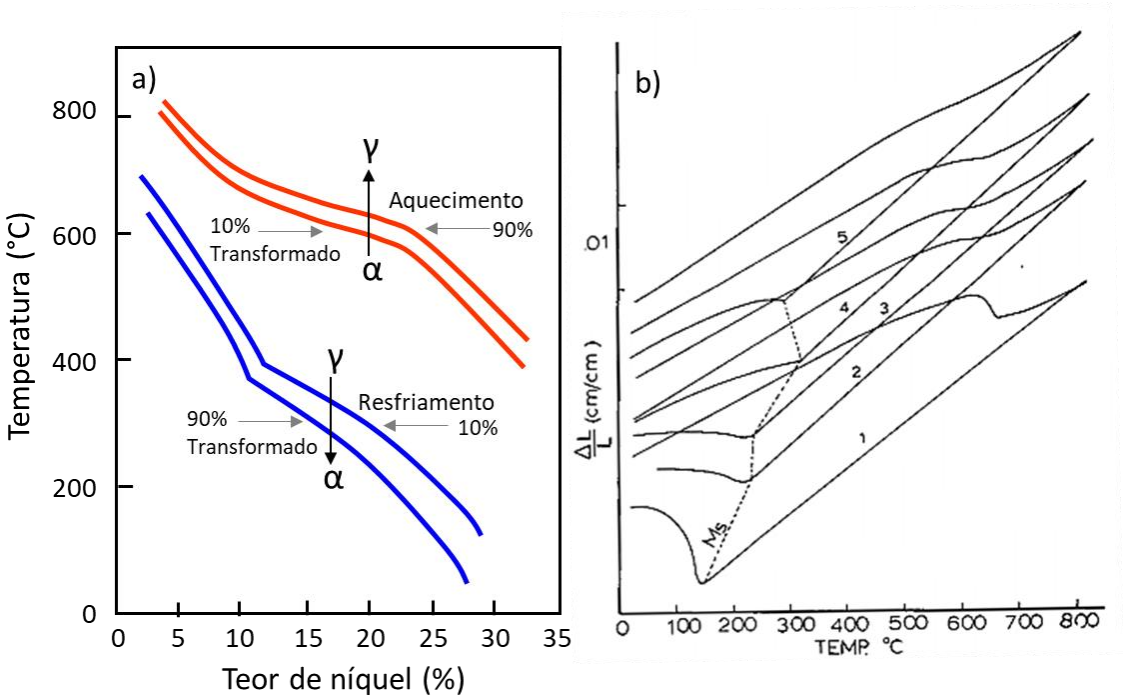

Figura 19. a) Diagrama de transformação martensita / austenita no sistema ferro-níquel (DECKER; EASH; GOLDMAN, 1962); b) curva sequencial de ciclos de aquecimento e resfriamento com análise dilatométrica para uma amostra de *maraging* 300 aquecida a 825 °C a 0,33 °C/s, mantida por 2 minutos em isoterma. Os números representam o número de ciclos térmicos (ANTOLOVICH; SAXENA; CHANANI, 1974).

Estudos mais recentes têm focado nos fenômenos de reversão de martensita em austenita em aços *maraging* de composição modificada por meio de tratamentos isotérmicos, e até mesmo durante o tratamento térmico de envelhecimento. Os resultados mostram uma melhora da ductilidade, dureza e resistência por encruamento da liga (RAABE et al., 2009a; WANG et al., 2015a, 2016) ao desencadear o efeito TRIP. Wang et al. (WANG et al., 2015a) estudaram a resistência à tração e a resistência ao impacto de Charpy na condição de temperado e após o envelhecimento por uma e oito horas a 600 °C. Os resultados mostraram um alongamento de 2,4 %, na condição temperado; e um aumento significativo para 9,9 e 17,1 %, após uma e oito horas de envelhecimento, respectivamente. Além disso, a temperatura de transição dúctil-frágil diminuiu de 9 °C no material temperado para -49 e -76 °C após uma hora e oito horas de envelhecimento, respectivamente. Uma leve queda na tensão de escoamento (~ 18 %) e resistência à tração (~ 3 %) também foi reportada para a condição de oito horas de envelhecimento (WANG et al., 2015a). Esse desempenho mecânico foi associado à austenita reversa na microestrutura, onde os menores e maiores teores de austenita foram obtidos para as condições temperada e envelhecida por oito horas, respectivamente. Raabe et al. (RAABE et al., 2009a) realizaram testes de tração em aços *maraging* marinhos de composição modificada de 9 %Mn

e 12 %Mn. As condições utilizadas foram temperado e envelhecido por quarenta e oito horas a 450 °C. Os resultados mostraram uma melhora significativa da ductilidade após o envelhecimento, com mudanças no alongamento total de 6 a 15 % para os 9 %Mn; e de 16 a 21 % para os 12 %Mn (RAABE et al., 2009a). Tais melhorias foram atribuídas à reversão da martensita em austenita durante o envelhecimento.

A partição de elementos obtida em consequência do tratamento térmico cíciclo ou isotérmico forneceu uma cinética de reversão acelerada da martensita em austenita, aumentando assim a fração de volume da austenita reversa após o envelhecimento (ANTOLOVICH et al., 1980; ANTOLOVICH; SAXENA; CHANANI, 1974; NAKAZAWA; KAWABE; MUNEKI, 1977; RAABE et al., 2009b; WANG et al., 2015b). Por outro lado, trabalhos recentes em aços *maraging* modificados com níquel e alto manganês, envolvendo tratamentos de homogeneização seguido de envelhecimento para precipitação de intermetálicos e também para reversão de martensita em austenita utilizam temperaturas tão baixas quanto 450 °C e tempos de envelhecimento de até 72 h (RAABE et al., 2009a; WANG et al., 2015a, 2016, 2014). No entanto, *maraging* 300 geralmente são super-envelhecidas após 6 horas a 480 °C (JÄGLE et al., 2014) ou após 10 horas a 460 °C (ASM, 1991; CASATI et al., 2016).

A reversão da martensita em austenita é um processo dependente da difusão de elementos estabilizadores da austenita a uma faixa de temperatura onde o equilíbrio exista a fase austenítica. Muitas pesquisas, tanto antigas como atuais, se utilizam do tratamento de envelhecimento prolongado para causar uma reversão de maiores frações de austenita reversa na matriz martensítica. Relações de tempo de envelhecimento e quantidade de austenita reversa foram reportadas para diversas ligas *maraging* de composições distintas como mostra a Figura 20 (PETERS; CUPP, 1966).

No entanto, como mostrado na Figura 20 b), para ligas *maraging* com adição de cobalto e molibdênio, como por exemplo a classe 300, com tempos prolongados de envelhecimento para resultar na reverão da martensita em austenita resulta também na queda a dureza, visto que a dureza reportada por Peters e Cupp atingiu seu máximo logo no início do envelhecimento. Assim sendo, o fenômeno de super-envelhecimento vai ser favorecido para obtenção de altos valores de austenita reversa, o que pode ser desinteressante por causa do engrossamento dos precipitados e perda de propriedades mecânicas. Além disso, já fora reportado o super-envelhecimento de ligas *maraging* 300 a partir de 6 h a 480 °C (ASM, 1991).

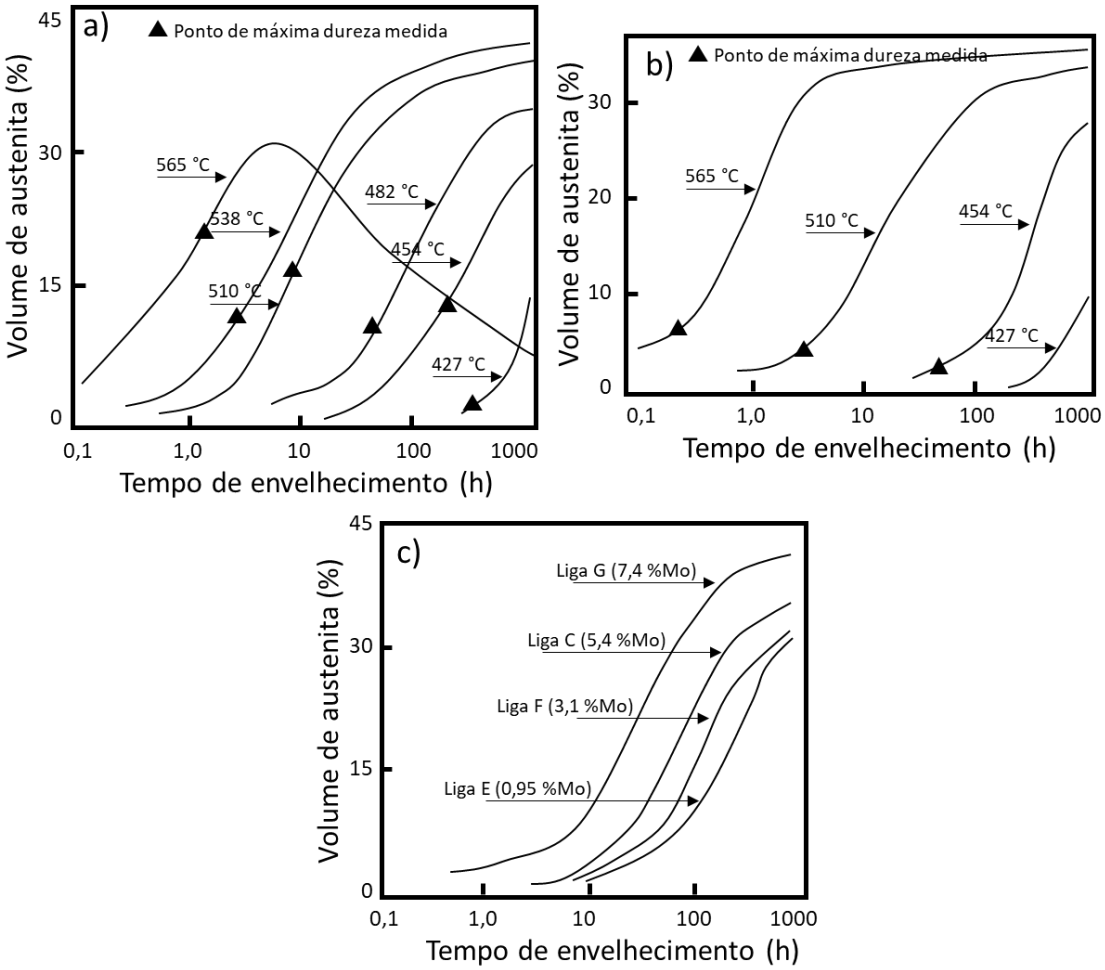

Figura 20. Relação de volume da fase austenita por tempo de tratamento térmico de envelhecimento em ligas *maraging* (PETERS; CUPP, 1966). Para a) reversão martensita em austenita em diversas temperaturas da liga Fe-18Ni-5Mo; b) reversão martensita em austenita em diversas temperaturas da liga Fe-18Ni-8Co-5Mo; c) reversão da martensita em austenita a 482 °C (900 °F) para ligas comercias *maraging* com diferentes teores de molibdênio. Triângulo preto, quando presente, representa ponto de maior dureza medido dentre todo o tempo de tratamento.

Para tanto, seria mais interessante se utilizar de tratamentos térmicos cíclicos de curta duração ou mesmo isotérmicos que não promovam a precipitação dos compostos intermetálicos. Para isso, medições in-situ que utilizam difração de raios-X por luz síncrotron e dilatometria correlacionadas podem ser uma abordagem mais útil, uma vez que a cinética de transformação pode ser resolvida no tempo (ESCOBAR et al., 2017). Estudos ex-situ sobre os fenômenos de reversão da martensita em austenita e formação de precipitados podem ser demorados sob uma abordagem de tentativa e erro, que requer vários experimentos em diferentes tempos e temperaturas.

A estabilidade térmica da austenita reversa depende da temperatura de reversão. Entretanto, tratamentos térmicos isotérmicos próximos à temperatura Ac1 são mais eficazes para produzir austenita revertida com alta estabilidade térmica. À medida que a temperatura de tratamento isotérmico se aproxima de Ae3 e o tempo é prolongado, mais austenita é formada e homogeneizada,

causando uma maior distribuição e dispersão dos elementos gammagênicos, resultando em uma menor estabilidade térmica (DMITRIEVA et al., 2011; ESCOBAR et al., 2017; RAABE et al., 2009b, 2009a, 2013; WANG et al., 2015a, 2016, 2014). A difusão de elementos estabilizadores de austenita em direção aos contornos da ripas de martensita, na interface ripa martensita/martensita é o principal mecanismo para a reversão e estabilização da austenita reversa em uma matriz homogeneizada. Considerando que, a reversão preferencial específica do local pode ocorrer em regiões preexistentes com altas concentrações de elementos estabilizadores de austenita em matrizes não homogeneizadas (ESCOBAR et al., 2017, 2018).

3.5. Efeito TRIP

Os aços avançados de boa performance e alta resistência podem ser projetados através de transformações durante a deformação, como a transformação da austenita em martensita. O termo TRIP vem do inglês, "*transformation-induced plasticity*" - plasticidade induzida por transformação.

Raabe et al. tem descrito acerca da liga *maraging* modificada, com baixo teor de Ni e alto Mn (RAABE et al., 2009a). Nos estudos dos colaboradores, diversas vezes detalharam a combinação da alta resistência mecânica e boa ductilidade por meio da combinação de precipitação por envelhecimento da liga e a reversão da martensita em austenita para produzir o efeito TRIP (WANG et al., 2015a, 2016, 2014). O "design metalúrgico" aplicado nestes casos foi prover uma maneira de deformação plástica para o aço com nanoprecipitados, uma vez que estes bloqueiam as discordâncias. O TRIP ocorre nos aços *maraging* pela presença da austenita numa matriz martensítica (WANG et al., 2014). Durante a deformação, a austenita sofre uma expansão transformando-se em martensita, de modo a acomodar as tensões locais. Neste ponto é importante expor que nas ligas de baixo Ni e alto Mn nos estudos mencionados a reversão e retenção da austenita é obtida durante o envelhecimento, produzindo assim as 2 propriedades finais desejadas de uma só vez: os nanoprecipitados de alta dureza que aumentam a resistência, e a formação de ilhas de austenita que aumentam a ductilidade do aço (WANG et al., 2014).

Assim sendo, a presença de uma austenita instável que possa ser transformada durante a deformação causa um acréscimo de resistência a tração pela deformação da austenita, encruamento e posterior transformação para martensita como mostrado na Figura 21 e 22 (WANG et al., 2014, 2015b; ZHANG et al., 2018b).

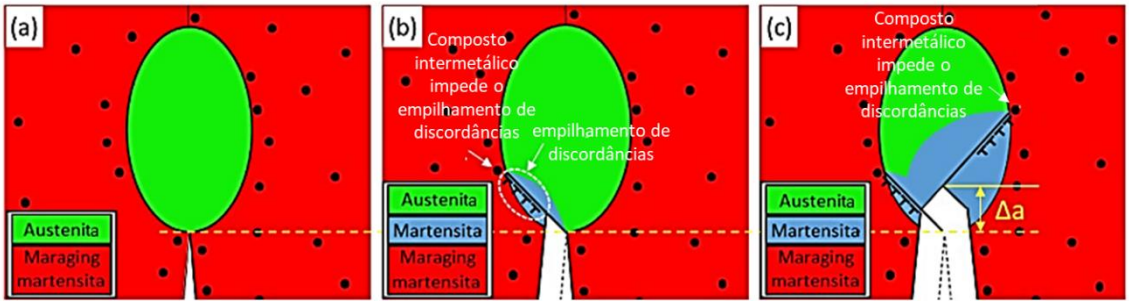

Figura 21. Esquema do processo de desvio de trinca (ZHANG et al., 2018b). Zona plástica tensionada à frente da trinca. (a) A trinca se propaga ao longo da interface das ripas de martensita até encontrar uma ilha de austenita; b) A transformação martensítica induzida pela abertura da trinca; c) compostos intermetálicos causando a resistência ao movimento das discordâncias.

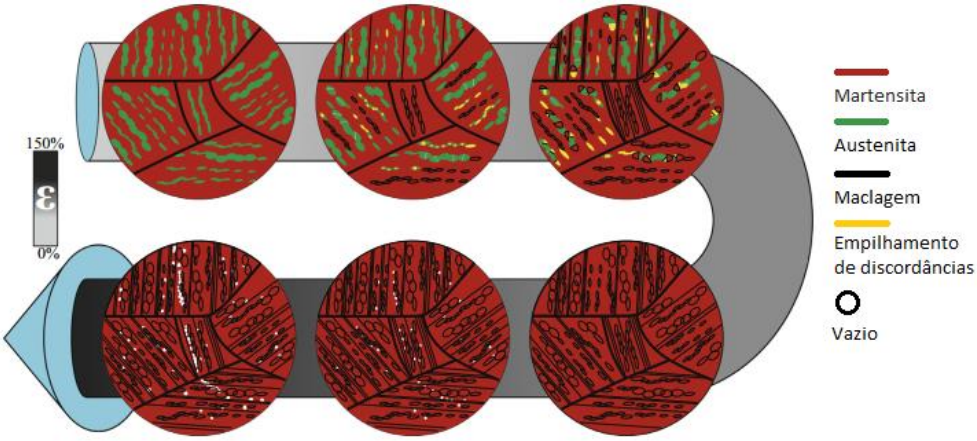

Figura 22. Esboço esquemático dos micro-mecanismos de deformação, dano e falha em amostras tratadas termicamente para reversão da martensita em austenita durante 8 h a 600 °C (WANG et al., 2015b).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Procedimento Experimental

O procedimento experimental foi realizado de acordo com o fluxograma representado na Figura 23.

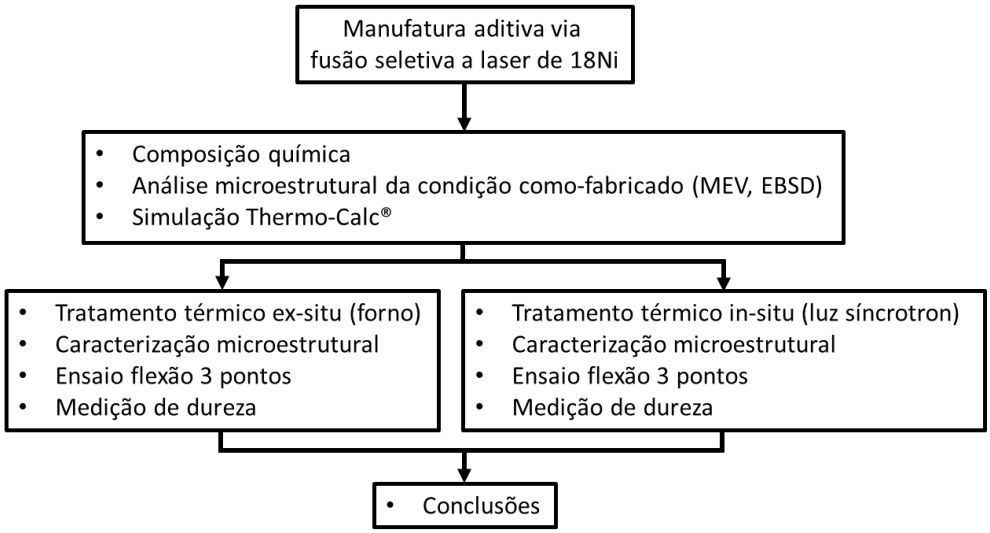

Figura 23. Fluxograma do procedimento metodológico. Fonte: próprio autor.

4.2. Materiais

Dois lotes de amostras foram impressos no laboratório da Biofabris Unicamp e fornecidos como material de pesquisa. A máquina de impressão 3D via FSL utilizada foi a EOSINT M-280 como mostra a Figura 24. O pó de aço *maraging* usado como matéria-prima apresentou um tamanho de partícula variando de 40 a 50 µm. A potência do laser foi variada entre 180 e 200 W, enquanto a espessura da camada foi mantida constante em 50 µm. O diâmetro do feixe variou de 100 a 120 µm. A câmara foi purgada com argônio antes do processo de fabricação para evitar a oxidação.

Figura 24. Máquina de impressão 3D EOSINT M-280,via tecnologia FSL (do inglês, SLM-PBF: *selective laser melting – powder bed fusion*). Fonte: próprio autor.

A densidade do material foi calculada seguindo os ditames da norma ASTM B962-17,

utilizando a teoria de Arquimedes. A composição química foi averiguada dentro dos padrões normativos MIL-S-46850D por análise via emissão ótica com equipamento RL-4460 Thermo Fisher, e o carbono e enxofre via LECO CS844.

4.3. Predição de Fases no Equilíbrio por Thermo-Calc®

Cálculos termodinâmicos foram realizados utilizando o software Thermo-Calc® e o banco de dados TCFE7. A região intercrítica austenita + ferrita foi calculada para determinar diferentes temperaturas de transformação isotérmica para a reversão da austenita. Como a martensita em aços *maraging* tem um teor de carbono muito baixo, pode ser assumida como ferrita para cálculos de equilíbrio (DMITRIEVA et al., 2011; ESCOBAR et al., 2018). Diagramas de fase de equilíbrio, frações molares de fase e composições de fase foram construídos em função da temperatura e do teor de Ni.

4.4. Reversão Austenítica

As amostras de aço *maraging* 300 foram submetidas a tratamentos térmicos para estudo dos fenômenos de reversão da martensita em austenita, produzidas por fusão seletiva a laser. Todas as amostras foram solubilizadas para garantir dissolução de quaisquer precipitados pré-existentes (ASM 1991). Duas abordagens foram utilizadas: tratamento térmico cíclico ex-situ e tratamento térmico isotérmico in-situ.

4.4.1. Tratamento Cíclico Ex-situ

O primeiro experimento consistiu na utilização de forno para tratamento. O forno foi calibrado utilizando um termopar de referência do forno e outro independente. O forno foi programado para 8 diferentes temperaturas a cada 100°C, de 100 a 800 °C e ambos termopares fizeram medidas similares, apresentando um erro de ±5 °C.

Quatro ciclos térmicos diferentes foram realizados de acordo com a Tabela 4. Primeiro, um ciclo de envelhecimento simples (HT1) foi conduzido como uma linha de base para fins de comparação, medindo a eficiência do processo MA em termos de resistência mecânica. O efeito do tempo de envelhecimento foi avaliado com dois ciclos, HT2 e HT3, utilizando homogeneização e ciclos de têmpera intercríticos semelhantes, mas tempos de imersão diferentes de 3 e 6 h, respectivamente.

Dois tratamentos térmicos adicionais foram realizados, HT4 e HT5, ambos conduzidos em maior temperatura de homogeneização, visando promover reversão de austenita apenas no ciclo supercrítico. Para isso, a temperatura de solubilização foi aumentada para 920 °C para HT4 e 980 °C para HT5, este último para fornecer a homogeneização completa do material (ASM 1991). Em HT4, a temperatura de envelhecimento foi reduzida para 420 °C para impedir o crescimento da reversão da austenita, enquanto no HT5 a temperatura de envelhecimento foi mantida a 480 °C.

Tabela 4. Tratamentos térmicos aplicados no *maraging* 300.

<table>
<tr><th rowspan="2">Amostra</th><th colspan="3">Tratamentos Térmicos Aplicados</th></tr>
<tr><th>Homogeneização</th><th>Supercrítico</th><th>Envelhecimento</th></tr>
<tr><td>HT1</td><td>---</td><td>---</td><td>480 °C/3 h</td></tr>
<tr><td>HT2</td><td rowspan="2">820 °C/1 h + resfriamento ao ar</td><td rowspan="2">2x720 °C/5 min + têmpera em água</td><td>480 °C/3 h</td></tr>
<tr><td>HT3</td><td>480 °C/6 h</td></tr>
<tr><td>HT4</td><td>920 °C/1 h + resfriamento ao ar</td><td rowspan="2">2x690 °C/5 min + têmpera em água</td><td>420 °C/6 h</td></tr>
<tr><td>HT5</td><td>980 °C/1 h + resfriamento ao ar</td><td>480 °C/6 h</td></tr>
</table>

4.4.2. Tratamento Isotérmico In-situ via Luz Síncrotron

As medições in situ foram realizadas na Fonte Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), envolvendo o aquecimento, a imersão e o resfriamento das amostras, utilizando a estação experimental de espalhamento de raio-X e de simulação termomecânica experimental (XTMS). A energia do feixe utilizada foi de 12 keV (correspondendo a um comprimento de onda de 1,035 Å). O tamanho do feixe foi controlado por fendas e definido para 0,5 mm de altura e 2,0 mm de largura. Um detector linear foi utilizado para coletar dados de difração de uma região espectral parcial, em uma janela 2θ variando de 27,9 ° a 37,8 °, que incluiu sequencialmente as famílias de planos {111} γ, {110} α, e {200} γ. Amostras do tipo gravata foram usadas para simular os ciclos térmicos de têmpera. O comprimento da amostra foi de 85 mm com uma seção reduzida de 6 mm no centro e uma espessura de 1,8 mm. Experimentos de difração de raios-X foram realizados, enquanto coletavam simultaneamente respostas volumétricas por um dilatômetro de laser sem contato (LD). As simulações térmicas foram realizadas com base em um método de aquecimento Joule controlado, onde uma corrente elétrica é

aplicada através da amostra produzindo calor resistivo. Os termopares tipo K foram soldados às amostras para controlar a temperatura, com uma incerteza de aproximadamente 1 K. Antes do teste, todas as amostras foram homogeneizadas a 820 °C por uma hora e depois polidas para uma condição espelhada para obtenção de uma superfície adequada para difração de raios-X.

Para a reversão térmica da austenita, foram aplicados tratamentos térmicos isotérmicos individuais com temperaturas alvo de 610 °C, 650 °C e 690 °C e tempo de imersão constante de 2200 s. A taxa de aquecimento foi de 500 °C/s para minimizar transformações de fase e difusão de elementos de liga durante o estágio de aquecimento. A taxa de resfriamento foi de 5 °C/s, simulando o resfriamento a ar. Durante os estágios do platô isotérmico e resfriamento, os dados foram adquiridos a cada 10 e 2 s, respectivamente. Uma resolução térmica de 10 °C após o resfriamento foi obtida. Uma varredura de difração de raios X estendida foi realizada para uma faixa de 2θ de 20 a 120 ° para todas as três condições de tratamento térmico. Esses padrões de difração de raios-X estendidos foram obtidos antes do aquecimento, no final do estágio isotérmico e após o resfriamento.

As frações de fase foram quantificadas usando a Equação 1 e Equação 2, que consideram o efeito da área sob os picos difratados, a estrutura e os fatores de multiplicidade para cada pico e cada fase no volume medido. Nessas equações, Fp é a fração de fase da fase p, np é o número de picos da fase p, K representa uma dada família {hkl}, ApK é a área abaixo de um pico para a família K na fase p e RpK é uma adimensional escalar contendo os efeitos dos parâmetros remanescentes, como o parâmetro da célula (Vp), fator de estrutura de fase (fk) e fatores de multiplicidade (Mk) (FARIA, 2012).

$$F_p = \frac{\frac{1}{n_p}\sum_K^{n_{pK}} \frac{A_{pK}}{R_{pK}}}{\sum \frac{1}{n_p}\sum_K^{n_{pK}} \frac{A_{pK}}{R_{pK}}} \qquad \text{Equação 1}$$

$$R_{pK} = \frac{{f_k}^2 \cdot M_k}{{V_p}^2} \qquad \text{Equação 2}$$

4.5. Caracterização Microestrutural

As amostras foram lixadas com papel abrasivo SiC de 80 a 1200 grãos, polidas com CrO 12 µm a 3µm e finalizadas com sílica em suspensão com tamanho de partícula de 0,06 µm (ASTM E3, 2011). O ataque químico foi realizado com uma solução 2 % de HNO_3 em etanol durante 10 segundos.

Utilizou-se um microscópio FEI Quanta 650 FEG operando a 20keV para a análise por difração de elétrons retro-espalhados (EBSD). As medições de EBSD foram realizadas com passo de 0,125 µm. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para caracterização microestrutural detalhada. A técnica de EBSD também foi utilizada para quantificar as fases dos tratamentos térmicos ex-situ. A medida EBSD pode apresentar baixa indexação em regiões menores que o tamanho do degrau, limites de alto ângulo com estruturas de cristalografia não bem definidas e regiões de alta deformação. Portanto, os mapas de EBSD podem conter zero pontos de solução, onde o mapa de fases (austenita + martensita) pode apresentar valores de indexação abaixo de 100 %.

A análise de MEV foi realizada juntamente com uma espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em um microscópio JEM 2100 FEG-TEM operado a uma tensão de 200 keV. A condição como-fabricada foi analisada para obter informações composicionais locais. Uma amostra fina (~ 100 nm) da condição como-fabricada foi cortada, preparada e analisada usando um feixe de íons focalizados MEV - FEI Helios 660 (FIB – *focused ion beam*).

4.6. Avaliação da Resistência Mecânica

Os ensaios de microdureza Vickers foram conduzidos com carga de 0,2 kg e tempo de permanência de 13 segundos, segundo as diretrizes (ASTM E92-16., 2017). Cinco indentações foram realizadas para cada condição. Oito amostras planas de 4 mm x 70 mm x 2 mm, usinadas e lixadas até 1500 grãos, foram usadas para avaliar a resistência mecânica por testes de flexão de 3 pontos em uma máquina de teste equipada com uma célula de carga de 100 kN como mostra a Figura 25. Os ensaios de flexão de 3 pontos foram realizados apenas para as condições de tratamento cíclico ex-situ. Todos os testes foram realizados com um vão livre de 40 mm entre os rolos de suporte e sob uma velocidade constante de 0,033 mm/s a temperatura ambiente. A deformação total foi correlacionada o volume de fase austenita presente na matriz.

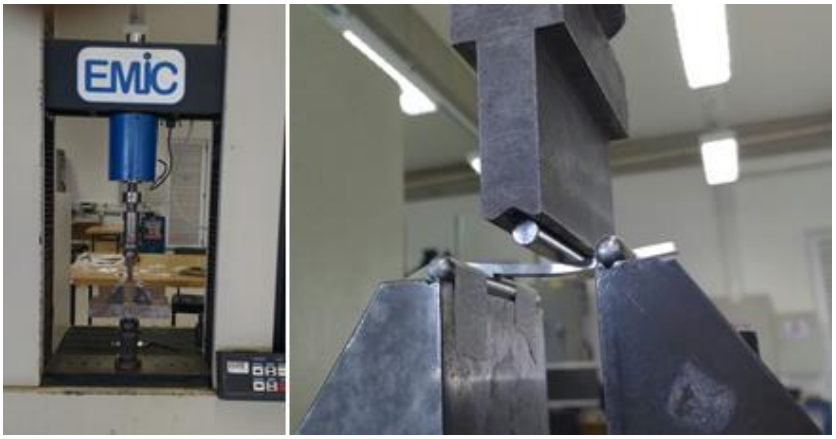

Figura 25. Máquina EMIC para realização do ensaio de flexão de 3 pontos. Fonte: próprio autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Fabricação das Peças de *Maraging* 300 por FSL

Após a FSL, obteve-se uma densidade relativa de 99,19 ± 0,13 % das amostras de 18 Ni em comparação ao mesmo aço produzido via forjamento. A composição química medida por emissão ótica é apresentada na Tabela 5. Os teores dos elementos químicos estavam de acordo com as especificações MIL-S-46850D (MIL-S-46850D, 1991).

Tabela 5. Composição Química (% em peso) de liga *maraging* 300.

Elemento	**Ni**	**Co**	**Mo**	**Ti**	**Al**	**C**	**Mn**	**Si**	**V**	**Fe**
Concentração	18.3	9.2	5.15	0.51	0.056	0.004	0.05	0.11	0.15	Bal.

Durante o processo FSL, o laser funde o pó previamente depositado na superfície e funde também parte do material já solidificado. Como tal, o material sólido sob a camada de fusão sofre reaquecimento com uma temperatura gradualmente decrescente. Os ciclos térmicos contínuos em MA são uma característica intrínseca do processo, resultando em um complexo histórico térmico e microestrutural. Para ligas de precipitação com endurecimento por envelhecimento, o envelhecimento pode ocorrer durante o processo de fabricação devido aos ciclos térmicos. Portanto, as análises MEV foram realizadas na condição como fabricadas, conforme ilustrado na Figura 26.

Figura 26a e 26b evidenciam várias partículas esféricas. Uma análise qualitativa composicional, mostrada na Figura 26c, confirmou altos níveis de Ti e Al, e baixos níveis de Fe e Ni em tais partículas, o que pode ser atribuído à formação de partículas de óxido durante o processo de construção. Elementos como Ti e Al tem alta afinidade química com o oxigênio, formando óxidos durante o processo de construção de MA (GU, 2015). A purga da câmara com argônio não garante a remoção completa do oxigênio devido à falta de permeação completa entre todas as partículas de pó. Nenhum precipitado típico de aço 18 Ni foi encontrado através da análise por causa da resolução da técnica, a qual revelou a formação de martensita em ripas e grãos poligonais na condição como fabricado.

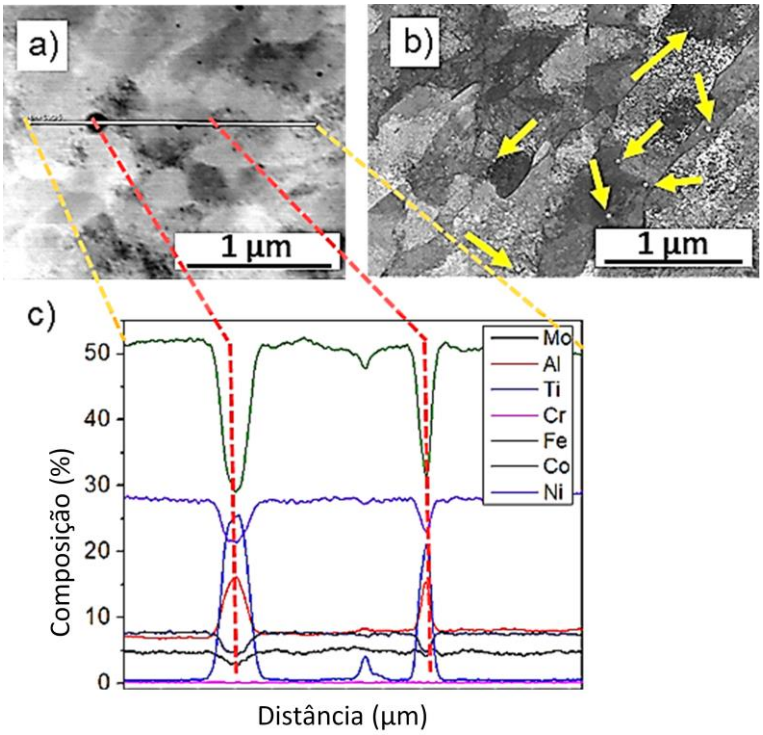

Figura 26. Análise do sistema, a) imagem destacando inclusões esféricas, b) setas amarelas apontando inclusões, c) distribuição composicional ao longo dos dados de linha em (a). Fonte: próprio autor.

As amostras apresentaram uma morfologia típica de poças de fusão, como mostrado nas Figuras 27 a) a e), com uma morfologia celular e colunar (JI; CHEN; CHEN, 2018; OLIVEIRA; MIRANDA; BRAZ FERNANDES, 2017; PRASHANTH; ECKERT, 2017). O perfil microestrutural apresentado é composto por uma mistura de morfologias sub-micrométricas, tais como dendríticas, colunares e celulares, que são típicas de MA em aços. Isso é causado por super-resfriamento constitucional, segregação de soluto, convecção de Marangoni e condições de rápida solidificação (OLIVEIRA et al., 2018; TAN et al., 2018). Conforme apresentado nas Figuras 27 d) e e), a microestrutura não apresenta orientação cristalográfica preferencial, o que pode ser atribuído à rotação do laser durante a deposição de novas camadas, alterando as condições de fluxo de calor e consequentemente a direção do crescimento do cristal, conforme descrito na literatura (SURYAWANSHI; PRASHANTH; RAMAMURTY, 2017).

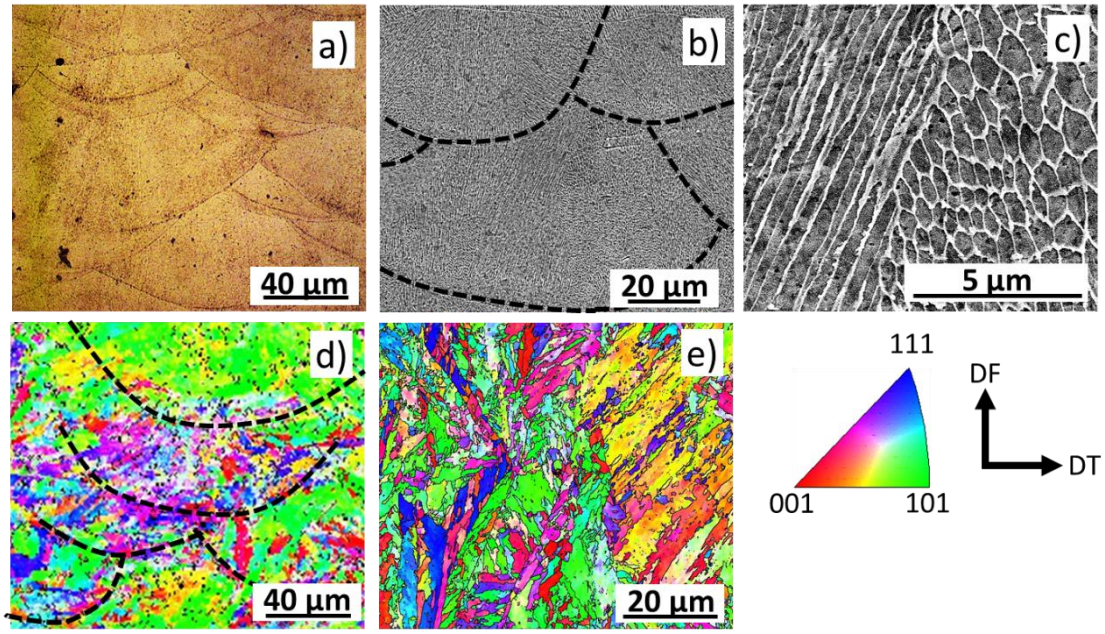

Figura 27. Caracterização microestrutural de uma liga 300 *maraging* após fusão seletiva a laser na condição como-fabricada: a) caracterização por microscopia óptica; b-c) MEV da microestrutura; d-e) Figura de polo inversa. Detalhes das trilhas do caminho de fusão indicadas com linhas pontilhadas pretas. DF: direção de fabricação; DT: direção transversal. Fonte: próprio autor.

A microestrutura como fabricado mostra uma morfologia celular típica, como também observado por outros pesquisadores (JI; CHEN; CHEN, 2018; PRASHANTH; ECKERT, 2017). Segundo Bai et al., Uma alta segregação dos elementos Ti, Ni e Mo (BAI et al., 2017) foi observada pela análise EDS ao longo dos contornos das células de uma liga *maraging* 300. A Figura 29 c) mostra aço 18 Ni na condição como fabricado, apresentando um alto número de contorno celular, relatado como segregação de elementos decorrentes do processo FSL (BAI et al., 2017).

5.2. Simulação via Thermo-Calc®

A Figura 28 mostra o diagrama de fases calculado de acordo com a composição nominal mostrada na Tabela 5. O diagrama de fases foi construído em função da temperatura e do teor de Ni, pois este é o principal elemento que controla a cinética de reversão martensita-austenita e sua estabilidade para o presente caso. A linha vertical tracejada vermelha representa o conteúdo nominal homogeneizado de Ni de 18,3 em %. Se as condições de tratamento térmico fossem suficientes para atingir o estado de equilíbrio, uma microestrutura composta de martensita (α) + austenita (γ) + μ + Ni3Ti + TiC poderia ser esperada em 610 °C. A 650 °C, Ni_3Ti se dissolve e a microestrutura de equilíbrio seria α + γ + μ + TiC. De acordo com as simulações termodinâmicas, espera-se que a austenitização completa ocorra a 690 °C, acompanhada por uma fração muito pequena de TiC. Isso pode ser observado em detalhes na Figura 28 b).

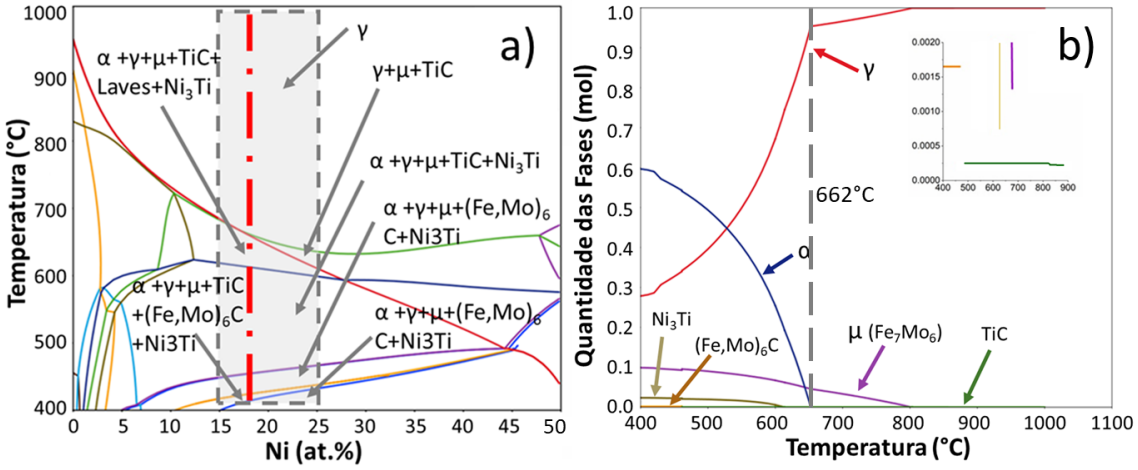

Figura 28. Simulação do Thermo-Calc, a) Diagrama de fase de equilíbrio calculado de acordo com. A linha vermelha indica o conteúdo nominal de Ni de 18,3 em %. O retângulo cinza foi desenhado para facilitar a visualização das fases de interesse. b) fração molar de todas as fases de equilíbrio, calculada para o teor nominal de Ni em função da temperatura. Fonte: próprio autor.

A Figura 29 exibe a partição de elementos na fase austenita em função da temperatura. Pode-se observar que o Ni é o principal elemento estabilizador da austenita. Acima de 662 °C, não há mais alteração na composição da austenita, indicando a dissolução das fases descritas acima, exceto para TiC, que começa a se decompor acima de 830 °C. Assim, o aquecimento acima de 662 °C leva a austenitização do aço e à formação de uma austenita com a composição nominal da liga. Esta condição é indesejada porque nenhuma segregação de elementos ocorrerá, comprometendo fortemente a estabilidade térmica da austenita durante o resfriamento (ESCOBAR et al., 2018). No entanto, é importante destacar que essas simulações são apenas uma estimativa, uma vez que são baseadas em simulações nas condições de equilíbrio. Os processos de MA baseados em laser, em oposição, têm condições de solidificação fora do equilíbrio que muitas vezes não podem ser representadas por simulações termodinâmicas convencionais.

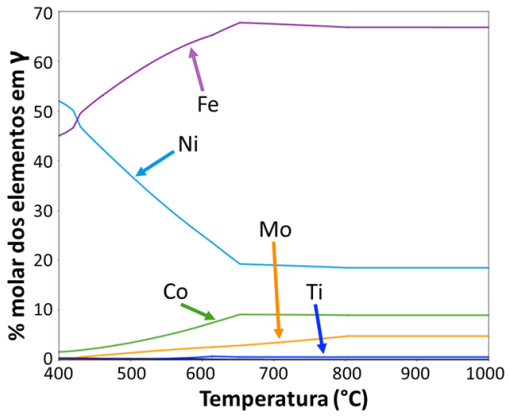

Figura 29. Dependência da temperatura de partição do elemento para a fase de austenita de 18 Ni. Fonte: próprio autor.

A Tabela 6 mostra que, no equilíbrio, há a formação de austenita nas temperaturas registradas, mas é importante salientar o fator cinético e difusional para se alcançar o equilíbrio. Portanto, nas temperaturas mais baixas, mais tempo será necessário para alcançar as condições de reversão. A austenitização completa foi calculada a 662 °C, contendo composição nominal de Ni na matriz.

Tabela 6. Quantidade de austenita (FCC) e o teor de Ni nesta contida em função da variação da temperatura. Fonte: próprio autor.

T (°C)	FCC (%)	Ni na FCC (%)
420	28,7	47,3
450	31,9	43,6
480	36,8	39,7
570	54,6	28,1
590	62,5	25,8
610	73,4	23,4
650	90,3	20,4
662	100	18,3

5.3. Caracterização Microestrutural

5.3.1. Condição de tratamentos Ex-situ

A Figura 30 representa a microestrutura das amostras tratadas termicamente. O tratamento de envelhecimento promoveu redução das poças de fusão, arranjo celular e dendrítico (Figura 30 a)) e a martensita esteve presente em todas as condições observando-se o contorno de ripas na análise de EBSD na Figura 31. Para aços *maraging*, mesmo resfriamentos de moderados a lentos causam a transformação martensítica (DECKER; EASH; GOLDMAN, 1962). Os tratamentos térmicos ex-situ incluíram homogeneização e etapas supercríticas, o que favoreceu a remoção da segregação e diminuição da matriz celular, conforme representado na Figura 30. O revenimento supercrítico resultou na segregação de elementos da liga, causando o surgimento de regiões empobrecidas e enriquecidas de elementos estabilizadores de austenita. Morfologia da microestrutura semelhante foi relatada para o *maraging* submetido a ciclos térmicos (ANTOLOVICH et al., 1980; ANTOLOVICH; SAXENA; CHANANI, 1974; GOLDBERG, 1968), sendo descrita como uma decomposição de uma fase para duas fases. A formação de uma estrutura em forma de lamelas é favorecida por poucos ciclos ou baixa temperatura intercrítica, enquanto ciclos altos ou altas temperaturas intercríticas induziriam uma esferoidização (GOLDBERG, 1968). As microestruturas apresentadas na Figura 30

b)-c) seguiram essa tendência, pois o ciclo supercrítico de 720 °C resultou no aparecimento de microconstituintes com morfologias mais retangulares e equiaxiais, assemelhando-se a glóbulos, enquanto o tratamento supercrítico de 690 °C apresentou um tipo de microconstituinte tipo lamela, similar a ripa como mostrado na Figura 30 d)-e). A transição da morfologia da lamela para globular com aumento de temperatura foi relacionada à tendência de reduzir a energia superficial, levando à esferoidização da estrutura das lamelas / ripas (GOLDBERG, 1968).

Sugere-se uma segregação de Ni de até 60 % quando o aço de 18 Ni foi aquecido a 680 °C, e áreas mais claras similares às observadas na Figura 30, em contraste com as regiões mais escuras, contendo austenita reversa. Além disso, a análise de difração de raios-X revelou uma porcentagem de austenita de 7,5 % e 30,1 % dispersa na matriz após 1 e 3 ciclos intercríticos, respectivamente (GOLDBERG, 1968).

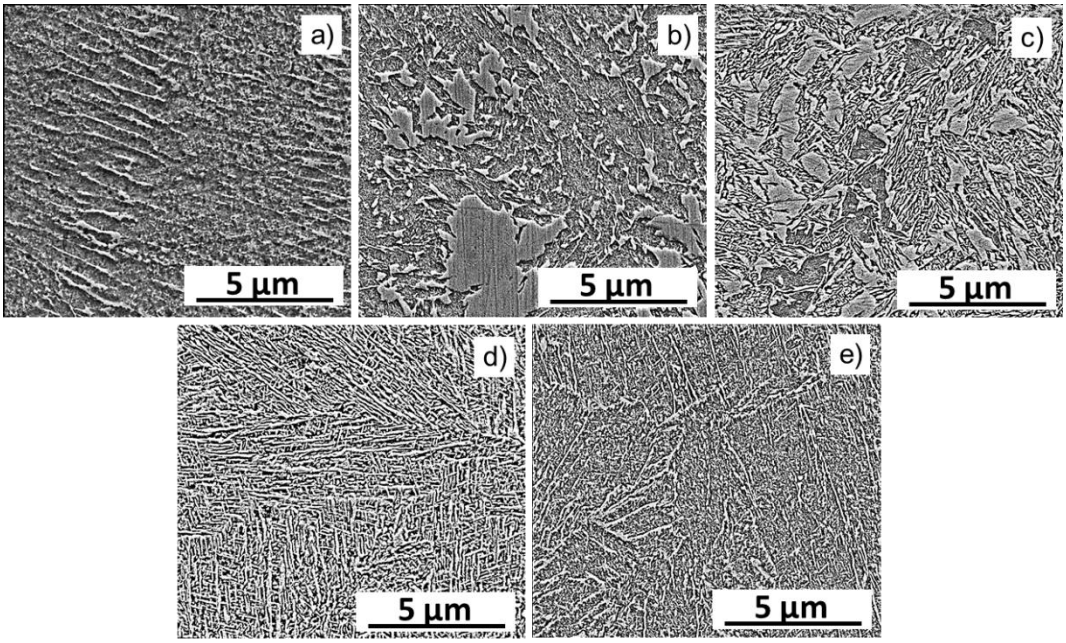

Figura 30. Imagens de MEV das seguintes condições a) HT1: Envelhecimento 480 °C / 3 h; b) HT2: 820 °C / 1 h + resfriamento a ar + 2x720 °C / 5 min + têmpera em água + envelhecimento 480 °C / 3 h; c) HT3 : 820 °C / 1 h + arrefecimento a ar + 2x720 °C / 5 min + têmpera em água + envelhecimento 480 °C / 6 h; d) HT4: 920 °C / 1 h + arrefecimento a ar + 2x690 °C / 5 min + resfriamento a ar + envelhecimento 420 °C / 6 h; e) HT5: 980 °C / 1 h + resfriamento a ar + 2x690 °C / 5 min + resfriamento a ar + envelhecimento a 480 °C / 6 h. Imagem MEV de amostras de micrografias gravadas com HNO3, 10 s. Fonte: próprio autor.

As análises da Figura 31 revelam o efeito da temperatura de homogeneização na microestrutura de um aço *maraging* produzido via FSL. Observa-se uma diferença de microestrutura comparando a microestrutura como fabricado com HT4 e principalmente com microestruturas HT5. Ocorre alteração no tamanho e morfologia dos grãos, sendo que para HT4 ocorre recristalização parcial,

enquanto para HT5 se observa uma completa recristalização da morfologia do grão de MA, apresentando uma morfologia do grão mais ampla e homogênea do que amostras homogeneizadas em temperaturas mais baixas. Assim, a similaridade da microestrutura entre como fabricado, HT1, HT2 e HT3 é devida a uma temperatura de homogeneização que não é alta o suficiente para promover a recristalização total, e possivelmente fornecer apenas a solubilização de precipitados. Para HT4, ocorreu recristalização parcial e, para HT5, recristalização total.

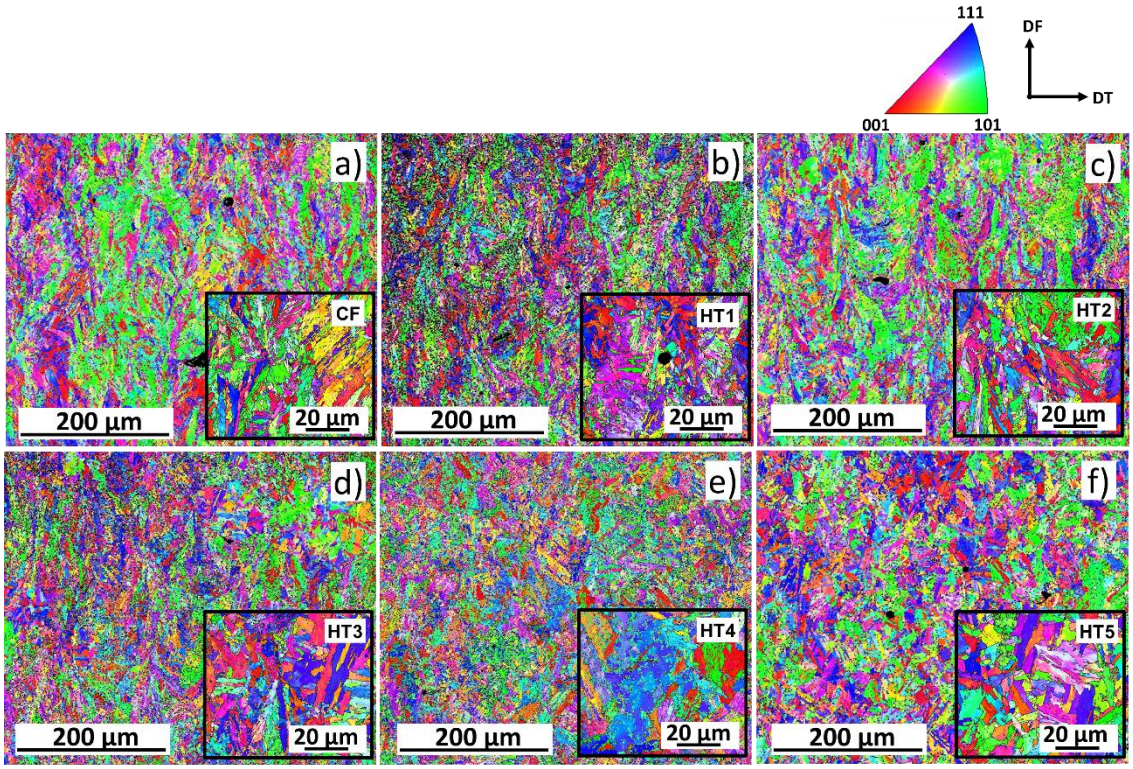

Figura 31. Figura de polo inverso obtida através da análise EBSD da seção transversal lateral. a) condição como-fabricada; b) HT1: Envelhecimento 480 °C / 3 h; c) HT2: 820 °C / 1 h + resfriamento a ar + 2x720 °C / 5 min + têmpera em água + envelhecimento a 480 °C / 3 h; d) HT3: 820 °C / 1 h + arrefecimento a ar + 2x720 °C / 5 min + têmpera em água + envelhecimento a 480 °C / 6 h; e) HT4: 920 °C / 1 h + arrefecimento a ar + 2x690 °C / 5 min + arrefecimento a ar + envelhecimento 420 °C / 6 h; f) HT5: 980 °C / 1 h + arrefecimento a ar + 2x690 °C / 5 min + arrefecimento a ar + envelhecimento a 480 °C / 6 h. DF: direção de fabricação, DT: direção transversal. Fonte: próprio autor.

5.3.2. Condição de Tratamentos In-situ

A Figura 32 a) mostra o efeito da homogeneização a 820 °C durante uma hora, o que promoveu austenitização completa. Nesta condição, ocorreu pouca recristalização. No entanto, parte das poças

de fusão e morfologia celular e colunar permaneceram, apresentando contorno de células não contínuas. Figura 32 b)-d) apresentam as microestruturas após tratamento isotérmico a 610, 650 e 690 °C durante 2200 s. Austenitização parcial ocorreu em 610 e 650 °C, promovendo o refino de grão, auxiliando na dissolução das características colunares. A 690 °C, observou-se austenitização completa, promovendo também o refino de grão quando comparado com a condição como fabricado. A Figura 32 e) mostra um mapa de fase EBSD para o tratamento isotérmico a 690 °C durante 2200 s, revelando austenita reversa em vermelho com uma morfologia globular.

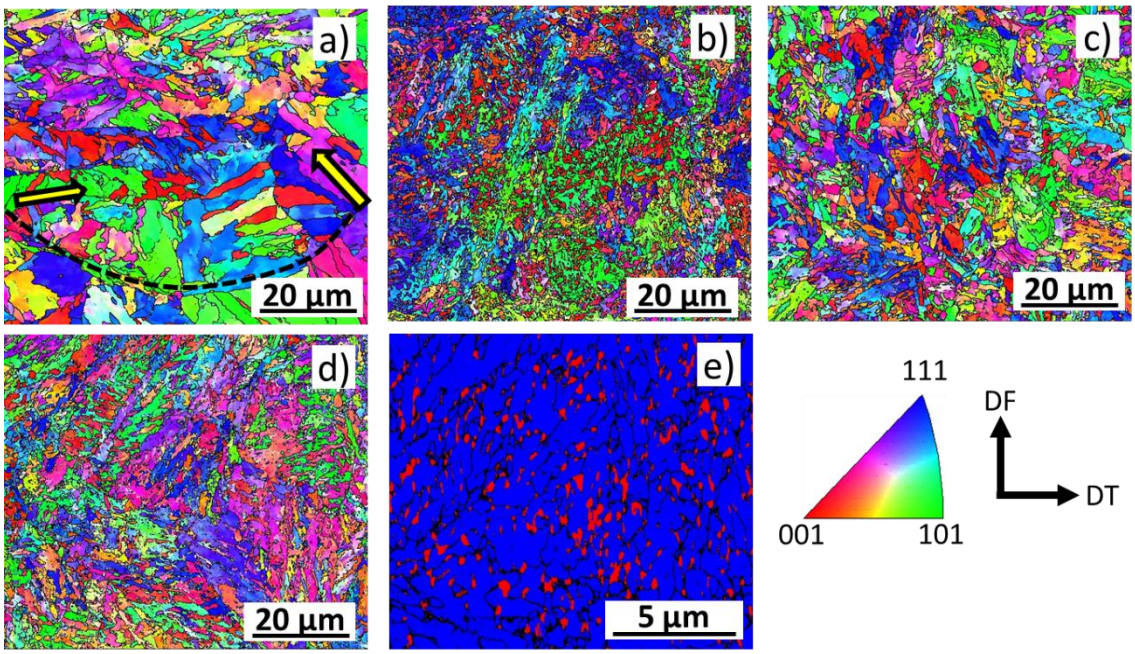

Figura 32. Figura de polo inversa das microestruturas de MA *maraging* 300 após: a) homogeneização a 820 °C durante uma hora; b) revenimento a 610 °C durante 2200 s; c) revenimento a 650 °C durante 2200 s; d) revenimento a 690 °C durante 2200 s. Um mapa de fase da condição d) é apresentado em e). As setas amarelas em a) indicam morfologias colunares remanescentes. DF: direção de fabricação, DT: direção transversal.

Todos os três tratamentos isotérmicos foram eficazes para reduzir significativamente o tamanho do grão quando comparado com a condição solubilizada. Os tratamentos isotérmicos resultam na reversão da martensita em austenita nas interfaces de ripas e pacotes de martensita por meio de reações controladas por difusão, promovendo o refino de grão (DECKER; EASH; GOLDMAN, 1962; FLOREEN, 1968). A austenita reversa pode aparecer como formas aciculares ou globulares, dependendo da taxa de aquecimento e da temperatura de revenimento (KIMMINS; GOOCH, 1983; SHIRAZI et al., 2013; ZHANG et al., 2018a). As ripas aciculares se formam na parte inferior do campo intercrítico, com baixas taxas de aquecimento. A austenita globular se forma na porção mais

alta do campo intercrítico e com altas taxas de aquecimento e, preferencialmente, forma-se no contornos dos pacotes de martensita ou no contorno de grão austenítico prévio (SHIRAZI et al., 2013; ZHANG et al., 2018a). Em ambos os casos, o processo de reversão pode levar ao refino da microestrutura (SHIRAZI et al., 2013; ZHANG et al., 2018a). Outra vantagem do refino de grão causado pela reversão da martensita em austenita é que existem mais contornos de grãos atuando como obstáculos topológicos para a propagação de trincas (OLIVEIRA et al., 2016; VASUDEVAN; SADANANDA; RAJAN, 1998).

5.4. Reversão Austenítica

5.4.1. Análise Ex-situ

As análises dos mapas de fases do EBSD são mostradas na Figura 33. Não foi observada quantidade significativa de austenita na condição como fabricado, como mostrado na Figura 33 a), assim, 480 °C / 3 h envelhecimento direto não proporciona tempo suficiente para difusão e reversão martensita-austenita (Figura 33 b)). Alguns estudos anteriores se basearam no longo tempo de envelhecimento para a reversão da martensita em austenita (RAABE et al., 2009a; WANG et al., 2016, 2014), já que sua estabilização é um fenômeno dependente da difusão. Como a difusão depende do tempo e da temperatura, os tratamentos térmicos supercríticos cíclicos contemplam uma reversão mais rápida, aumentando a temperatura e diminuindo o tempo de tratamento. Além disso, o duplo ciclo supercrítico de tratamentos a 720 °C (Figura 33 c)-d)) mostrou apenas uma capacidade reduzida para estabilizar a austenita à temperatura ambiente. Isso foi traduzido em 2,6 % de austenita à temperatura ambiente para as condições de HT2 de acordo com a análise de EBSD, conforme ilustrado na Figura 33 c).

A extensão do tempo de envelhecimento, de 3 h (HT2) para 6 h (HT3), aumentou a quantidade de reversão martensita-austenita na matriz para 4,8 %. Uma vez que os núcleos são formados por ciclos supercríticos a 720 °C, o crescimento subsequente durante o envelhecimento é facilitado com o empobrecimento da matriz dos elementos de liga que estabilizam a austenita, portanto, os resultados obtidos estão de acordo com a literatura existente (GOLDBERG, 1968). Este núcleo pode ser austenita reversa ou mesmo ilhas de austenita retida (RAABE et al., 2013).

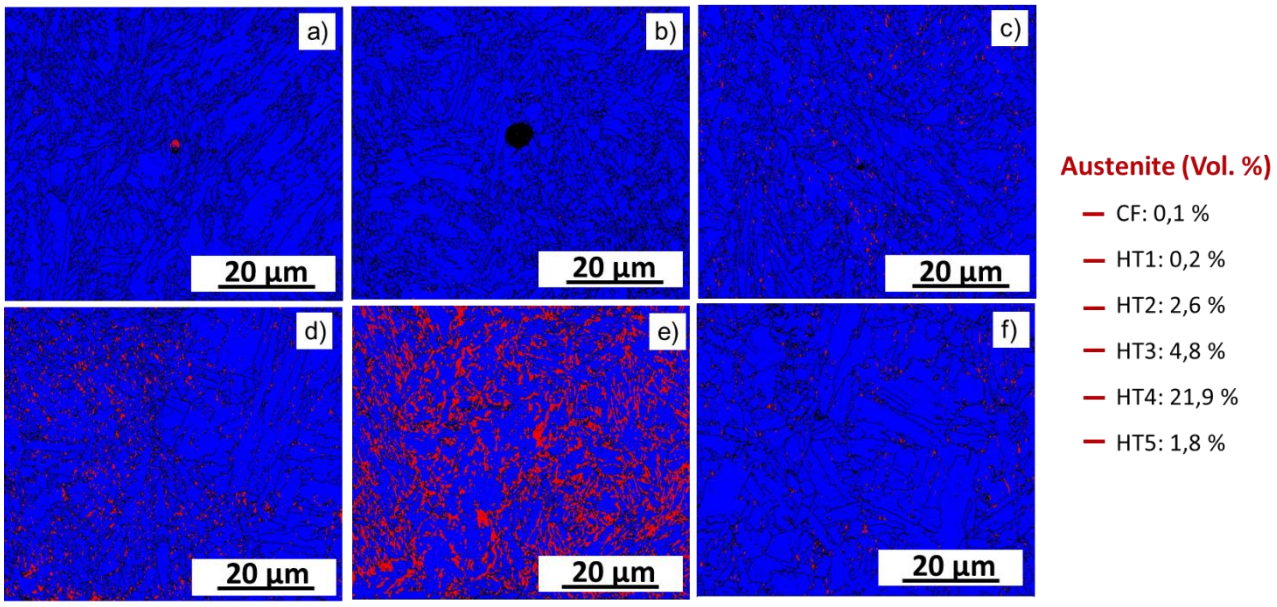

Figura 33. Mapas de fases do EBSD mostrando a distribuição de martensita (azul) e austenita (vermelho). O percentual volumétrico da fase de também é apresentado. a) HT1: Envelhecimento 480 °C / 3 h; b) HT2: 820 °C / 1 h + resfriamento a ar + 2x720 °C / 5 min + têmpera em água + envelhecimento a 480 °C / 3 h; c) HT3: 820 °C / 1 h + arrefecimento a ar + 2x720 °C / 5 min + têmpera em água + envelhecimento a 480 °C / 6 h; d) HT4: 920 °C / 1 h + arrefecimento a ar + 2x690 °C / 5 min + arrefecimento a ar + envelhecimento 420 °C / 6 h; e) HT5: 980 °C / 1 h + arrefecimento a ar + 2x690 °C / 5 min + arrefecimento a ar + envelhecimento a 480 °C / 6 h. Fonte: próprio autor.

Ciclos térmicos supercríticos realizados a 690 °C (HT4) apresentaram uma quantidade significativamente maior de austenita reversa: 21,7 %, conforme apresentado na Figura 33 e). Por conseguinte, manter a temperatura durante 6 minutos a 690 °C resultou numa maneira eficiente de promover a reversão e estabilização de austenita à temperatura ambiente. Isto é baseado num maior enriquecimento em elementos estabilizadores de austenita nas ilhas de reversão devido à maior solubilidade de Ni e Mn para temperaturas inferiores a 720 °C (RAABE et al., 2013), causando a concentração destes elementos nas interfaces de contornos de grão e de austenita retidas (RAABE et al., 2013).

5.4.2. Análise In-situ XTMS

Análises In-situ, ou seja, com aquisição de dados em tempo real durante o tratamento térmico, foram realizadas diretamente na linha de luz síncrotron, no CNPEM - LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) com feixes de raio-X. A energia de emissão utilizada foi de 12 keV. A frequência de onda pôde então ser calculada utilizando as seguintes equações.

$$f = \frac{eV}{h}$$

Onde eV é a tensão aplicada em elétron volts, sendo que 1 eV = $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ V, e h é a constante de Planck, sendo aproximadamente 6,63 × 10-34 $m^2 \cdot kg \cdot s^{-1}$. Substituindo na equação para comprimento de onda, tem-se.

$$\lambda = \frac{c}{f}$$

Onde λ é o comprimento de onda, *c* é a velocidade da luz no vácuo, sendo aproximadamente $3 \cdot 10^8$ $m \cdot s^{-1}$, e *f* a frequência da onda.

Obteve-se então um comprimento de onda gerado pelo feixe de luz da linha síncrotron de $1{,}033 \cdot 10^{-1}$ nm. Com este valor, pôde-se obter os padrões de difração para as fases de interesse numa base de dados para verificar a formação ou não das mesmas durante o tratamento térmico realizado. A Figura 34 revela o padrão de difração obtido no início do tratamento à temperatura ambiente, e ao final do patamar isotérmico para as condições de 610 e 690 °C.

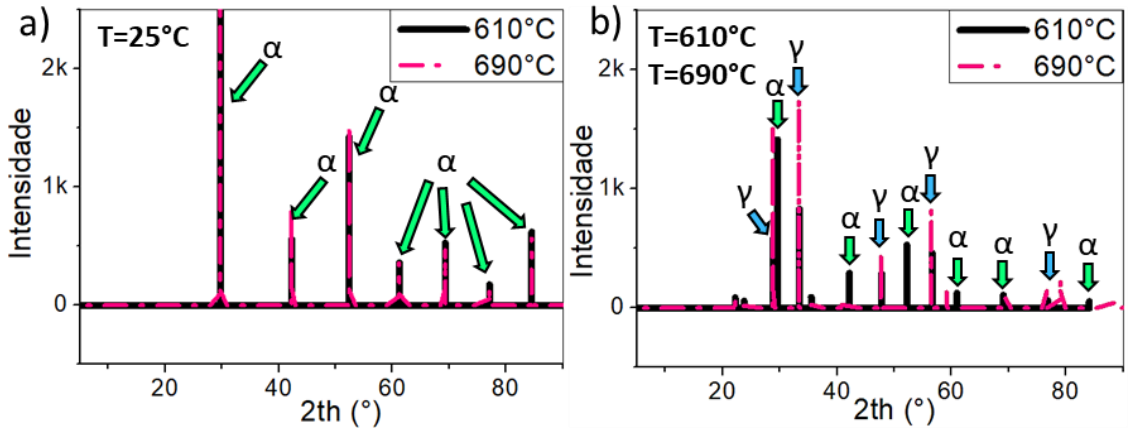

Figura 34. Padrão de difração obtido por ensaio In-situ na linha de luz síncrotron, a) no início do tratamento, ainda à temperatura ambiente e b) difração ao fim dos 30 minutos, na temperatura isotérmica de tratamento (para curva preta, 610°C e para curva rosa, 690°C). Fonte: próprio autor.

Pode-se notar que a condição inicial para ambas as amostras solubilizadas é de completa fase martensítica (adotada como ferrita α por não possuir tetragonalidade devido ao baixíssimo teor de carbono em solução sólida). No final do tratamento térmico, no patamar isotérmico pode-se notar que para o aquecimento a 610°C, coexistem as fases martensítica e austenítica. Porém, para a temperatura de 690°C, apenas a fase austenítica se faz presente no aço no final do patamar de aquecimento.

A Figura 35 representa os espectros de difração de raios X resolvidos no tempo in-situ entre os ângulos de 28 ° e 38 ° para as três condições de tratamento isotérmico, seguidos de arrefecimento até à temperatura ambiente. Os principais picos de difração foram os {111} γ, {110} α e {200} γ em valores aproximadamente 29 de 29,0, 29,8 e 33,6 ° respectivamente. Os picos de difração são ligeiramente deslocados para a esquerda para maiores temperaturas de transformação isotérmica, devido à expansão das células unitárias. Neste gráfico, a linha base coincidente com o eixo horizontal

corresponde ao início do estágio isotérmico. A linha pontilhada azul indica a separação entre o final do período de tratamento isotérmico durante 2200 s e o início da fase de resfriamento. Para 610 °C e 650 °C há um processo gradual de reversão de martensita em austenita, visto pela redução da intensidade do pico de {110} α. Durante o resfriamento, há um deslocamento gradual de todos os picos para valores maiores de 2θ devido à contração térmica. A 690 °C, a reversão massiva de martensita em austenita ocorreu sem nenhuma cinética perceptível, pelo menos dentro dos primeiros 10 segundos de tempo de exposição para a primeira aquisição de dados de DRX. No entanto, a transformação martensítica quase completa ocorreu após o resfriamento.

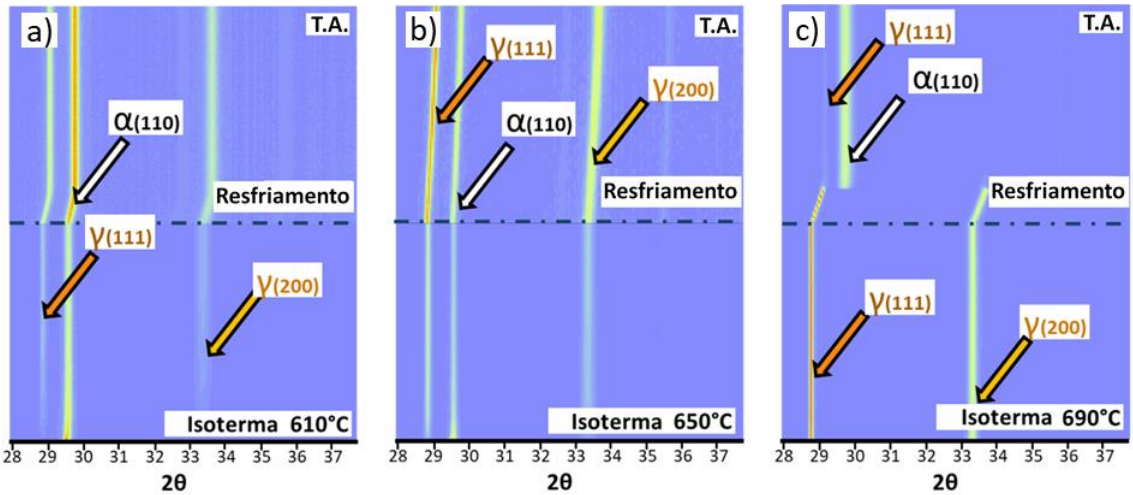

Figura 35. Caracterização de difração de raios X síncrotron resolvida no tempo durante a simulação de ciclos de têmpera intercríticos em: a) 610 °C; b) 650; c) 690 °C. Fonte: próprio autor.

A isoterma a 610 °C resultou em reversão de 48 % de martensita em austenita, a menor porcentagem em volume, como esperado, após 2200 s. A 650 °C, uma porcentagem de volume de austenita de 76 % foi obtida no final do estágio isotérmico. A partir das simulações termodinâmicas, a austenitização completa ocorreria a aproximadamente 662 °C. De fato, o revenimento a 690 °C resultou em austenitização completa. Portanto, um tratamento isotérmico a 690 °C não é recomendado para a reversão da austenita estável.

Os resultados da difração de raios-X ao longo dos estágios isotérmico e de resfriamento são apresentados na Figura 36 em função do tempo. A estabilidade térmica da austenita pode ser vista como a quantidade de austenita que sofre transformação para martensita após o resfriamento. Embora a reversão completa da martensita em austenita tenha ocorrido a 690 °C, apenas uma porcentagem volumétrica de 10 % permaneceu estabilizada após o resfriamento à temperatura ambiente. Este tipo de austenita pode estar associado a um processo de retenção, provavelmente associado à segregação local do Ni. No entanto, quase todos os grãos austeníticos sofreram homogeneização composicional, reduzindo fortemente a relativa estabilidade térmica. No entanto, heterogeneidades composicionais

devido à solubilização incompleta dos elementos estabilizadores de austenita poderiam ter permanecido, resultando em retenção de austenita local. O tratamento isotérmico a 650 e 610 °C após resfriamento produziu porcentagens finais de austenita de 74 e 48 %, respectivamente. Após o resfriamento, uma leve transformação de austenita para martensita de aproximadamente 2 % foi medida para a temperatura de 650 °C.

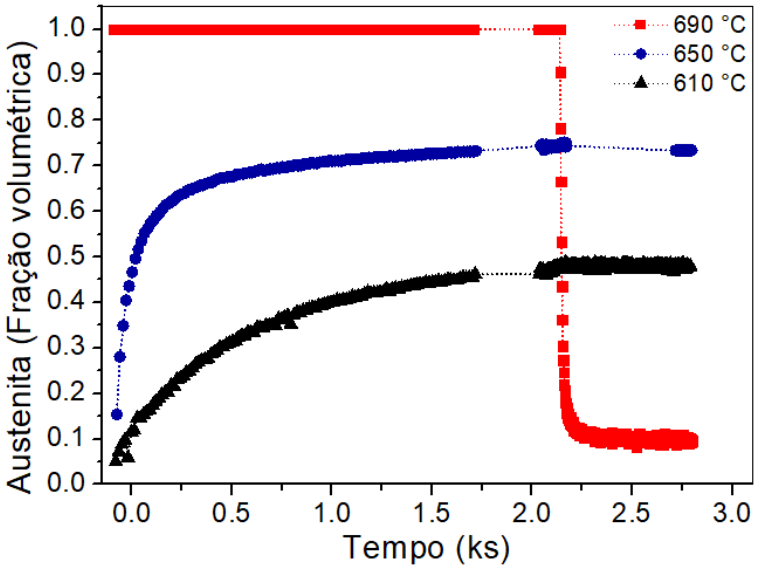

Figura 36. Análise de difração de raios-X no síncrotron in-situ para a cinética de reversão da martensita-austenita isotérmica e sua estabilidade térmica durante o resfriamento. Fonte: próprio autor.

Para obter a reversão da martensita em austenita, é necessário causar uma concentração de elementos de liga estabilizadores da austenita por meio difusional, ou seja, elevando a temperatura para permitir a difusão dos mesmos. Normalmente, as ligas de *maraging* 300 podem ser homogeneizadas a temperaturas acima de 815 °C (ASM, 1991), o que está longe da temperatura calculada de equilíbrio Ae3 de 662 °C de austenitização. No entanto, os resultados do EBSD evidenciaram que o ciclo de homogeneização a 820 °C durante uma hora ainda não foi suficiente para apagar todas as características típicas da AM, tais como morfologias celulares e colunares.

No presente trabalho, foi utilizada uma taxa de aquecimento rápida de 500 °C/s, e as temperaturas de reversão ficaram muito acima da esperada temperatura de Ae1, causando a formação de uma austenita reversa principalmente com morfologias globulares.

Cálculos de equilíbrio para 610 e 650 °C previram a coexistência de austenita e martensita, juntamente com precipitados como μ, TiC e Ni_3Ti, onde o último se dissolve ligeiramente acima de 610 °C. Através de análises por difração de raios X síncrotron, é difícil determinar a presença de pequenas quantidades desses precipitados. Entretanto, sua presença não pode ser desconsiderada

(ASM, 1991; GUO; SHA; LI, 2004; MOSHKA et al., 2015). Por outro lado, os cálculos previram austenitização completa a 662 °C. Resultados experimentais revelaram austenitização completa apenas a 690 °C.

A reversão da martensita para a austenita pode ocorrer por um processo displacivo (cisalhamento) ou difusivo (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009; CARVALHO et al., 2013; KAPOOR; KUMAR; BATRA, 2003), e tais mecanismos dependem fortemente da taxa de aquecimento e da temperatura de transformação (CARVALHO et al., 2013; KAPOOR; KUMAR; BATRA, 2003). A reação de reversão martensita-austenita é favorecida energeticamente à medida que passa pela temperatura de equilíbrio Ae1, separando as faixas de estabilidade das duas fases (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009). Acima desta temperatura, a energia livre do sistema é reduzida quando a fase inicial (martensita com uma energia livre mais alta) se transforma na fase final (austenita com uma energia livre mais baixa). Esta redução de energia livre é uma função da temperatura de transformação, que determina a fração de equilíbrio total da fase final (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009). Além disso, as segregações composicionais para a reversão de martensita em austenita também são ditadas pela temperatura.

A reversão da martensita em austenita e a estabilização da austenita à temperatura ambiente foram estudadas em aços *maraging* modificados (DMITRIEVA et al., 2011; RAABE et al., 2009b, 2009a; WANG et al., 2014). Tem sido relatado que há uma mudança na composição na interface martensita-austenita e um movimento de fronteira de fase em direção à martensita em consequência do crescimento da austenita (DMITRIEVA et al., 2011; WANG et al., 2014). Localmente, há um processo controlado por difusão de elementos estabilizadores de austenita nas ilhas de austenita formadas quando o aço é aquecido entre Ac1 e Ac3. À medida que o tempo é prolongado, mais elementos como Ni e Mn segregam, produzindo uma austenita mais estável localmente. Para taxas de aquecimento lentas, o mecanismo difusivo é favorecido e a segregação significativa de elementos estabilizadores de austenita pode ocorrer nos limites de grãos de martensita e nas interfaces de ripas / ripas. Contanto que haja tempo suficiente, ocorrerá a segregação, promovendo uma matriz com regiões ricas e pobres em níquel, o que levará à reversão martensita-austenita (CARVALHO et al., 2013; ESCOBAR et al., 2017; KAPOOR; KUMAR; BATRA, 2003). Da Figura 28, pode-se inferir que a partição do Ni na austenita revertida a 610 °C foi mais forte que a 650 °C. Como consequência, uma transformação martensítica de 2 % foi encontrada após o resfriamento de 650 °C. Considerando que, nenhuma transformação martensítica ocorreu quando resfriado a partir de 610 °C, como apresentado na Figura 36.

Como mostrado na Figura 28, quanto maior a temperatura, menor a partição de Ni necessária para a reversão martensita-austenita. Portanto, o mecanismo de reversão massivo é favorecido na

porção mais alta do campo intercrítico, dado o reduzido Ni crítico para a transformação ocorrer (BELDE; SPRINGER; RAABE, 2016; SHIRAZI et al., 2013). Isto é consistente com as observações a 690 °C. À medida que a temperatura de tratamento isotérmico se aproxima de Ae3, mais austenita é formada e os elementos estabilizadores são distribuídos, resultando em menor estabilidade térmica. Portanto, o aquecimento prolongado perto ou acima de Ac3 não será eficiente.

5.5. Propriedades Mecânicas

A Figura 37 apresenta uma correlação da dureza e porcentagem de volume de fase. Uma posterior análise por difração de raio-X fora realizada para verificar a quantificação de fases obtida por EBSD. Pelos dados apresentados na Figura 37 nota-se que há uma divergência entre a análise de EBSD e difração de raio-X. Uma vez que a análise de EBSD é mais superficial e dependente do preparo metalográfico, maiores erros podem existir, enquanto a análise de difração de raio-X permite uma interação com maior volume de material, gerando maior confiabilidade e precisão. Vale mencionar que o EBSD apresentou a mesma tendência que a medição de difração de raio-X. Como esperado, a condição como fabricado apresentou a menor dureza (~ 400 HV), já que o tratamento sem envelhecimento foi aplicado. Os aços *maraging* têm sua dureza aumentada pelos tratamentos de envelhecimento. Portanto, um aumento de ~ 200 HV foi obtido quando o HT1 foi aplicado. De todas as amostras analisadas, o tratamento térmico com HT1 foi o que promoveu a maior dureza. Para as amostras de HT2 a HT4, uma tendência pode ser notada: a dureza diminui à medida que a quantidade de austenita à temperatura ambiente aumenta. O HT4 apresentou o maior percentual volumétrico da fase austenita e, consequentemente, a menor dureza. Esse trade-off não seguiu uma relação linear, pois o teor de austenita HT3 foi significativamente menor que o HT4 (4,8 contra 21,9 %), mas os valores de dureza são quase os mesmos, 473,0 ± 25,0 HV para HT3 e 446,8 ± 8,4 HV para HT4.

Um efeito de super-envelhecimento é observado para as condições HT3 e HT5, para as quais foram aplicados períodos mais longos de envelhecimento (6 h), ambos apresentam menor dureza que o HT2 que foi envelhecido por 3 h. Para a amostra HT5, obteve-se uma dureza de 510,5 HV para um tempo de envelhecimento de 6 h, para HT3, 473 HV, envelhecimento de 6 h, enquanto HT2 apresentou uma dureza de 561,3 HV para envelhecimento de 3 h.

Em relação à diferença de dureza entre HT3 e HT5, aplicou-se uma temperatura de homogeneização de 820 °C à condição HT3, mas parece não ser suficiente para solubilizar todos os precipitados formados, enquanto HT5 sofreu recristalização completa apagando toda a microestrutura anterior e garantindo a solubilização dos precipitados. A razão pela qual uma temperatura de 820 °C pode não ser suficiente para apagar todos os precipitados pode ser atribuída às microestruturas MA

muito segregadas, que alteram localmente o equilíbrio comum usado para a composição nominal. Portanto, é conclusivo que o processo MA induz envelhecimento prévio, uma vez que HT3 e HT5 foram envelhecidos nos mesmos períodos e ainda HT5 apresentou maior dureza que HT3.

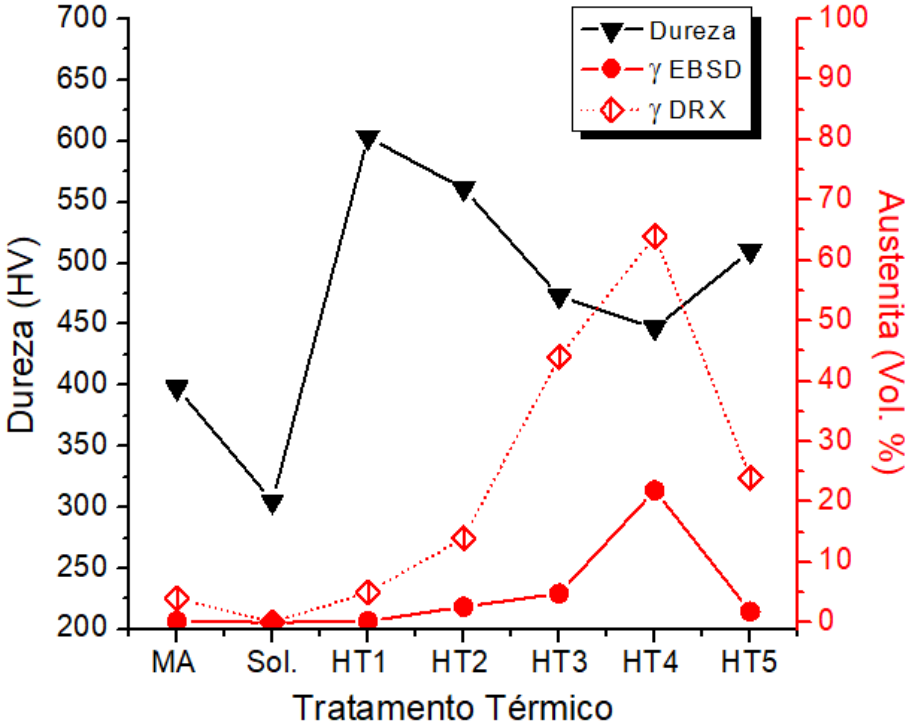

Figura 37. Valores de dureza Vickers e quantificação de fases por EBSD e difração de raio-X. Nota-se uma divergência entre as análises de EBSD e raio-X. Nota-se uma tendência de queda de dureza com o aumento da fase austenítica na microestrutura para as condições termicamente tratadas. Fonte: próprio autor.

A Figura 38 representa os resultados do teste de flexão em 3 pontos para a avaliação da resistência mecânica. A amostra HT1 (como fabricado, seguida de envelhecimento) apresentou a maior resistência mecânica. A dureza, assim como os ensaios de flexão, segue a mesma tendência de troca entre propriedades mecânicas e teor de austenita, ou seja, a resistência mecânica do material diminui com o aumento da porcentagem de volume de austenita. Não apenas a mesma tendência, mas também a mesma ordem de propriedades mecânicas foi novamente observada, por exemplo, HT1 mostrou a maior resistência mecânica, provando excelente integridade do processo FSL e propriedades finais; A resistência mecânica do HT2 foi superior à do HT3 e dois fatores principais explicam-no, primeiro o aumento do teor de austenita de HT2 para HT3 e segundo o aumento do tempo de envelhecimento de 3 h para 6 h de HT2 para HT3. O aumento do conteúdo de austenita pode aumentar a ductilidade em detrimento da resistência mecânica. Tipicamente, os aços *maraging* de 300 atingem sua resistência máxima após 6 h de envelhecimento, mas como o processo MA fornece uma ciclagem térmica prévia, 6 h de tratamento sobrecarregam o material. Em contraste, o

HT5, que também envelheceu durante 6 h a 480 °C, apresentou maior resistência à flexão mecânica do que o HT3 porque o tratamento de homogeneização a 980 °C promove uma recristalização quase completa da microestrutura, apagando a história térmica da MA. Desta forma, envelhecendo por 6 horas a 480 °C atinge uma maior resistência mecânica.

No entanto, nenhuma mudança significativa na ductilidade foi observada pelo aumento da austenita de 2,6 para 4,8 %. Somente para o HT4, quando o percentual do volume de austenita atingiu 21,9 %, observou-se aumento significativo na ductilidade do material. O HT5 apresentou baixa porcentagem de volume de austenita, alta resistência mecânica à flexão e baixa ductilidade, conforme apresentado nas Figuras 19 e 20.

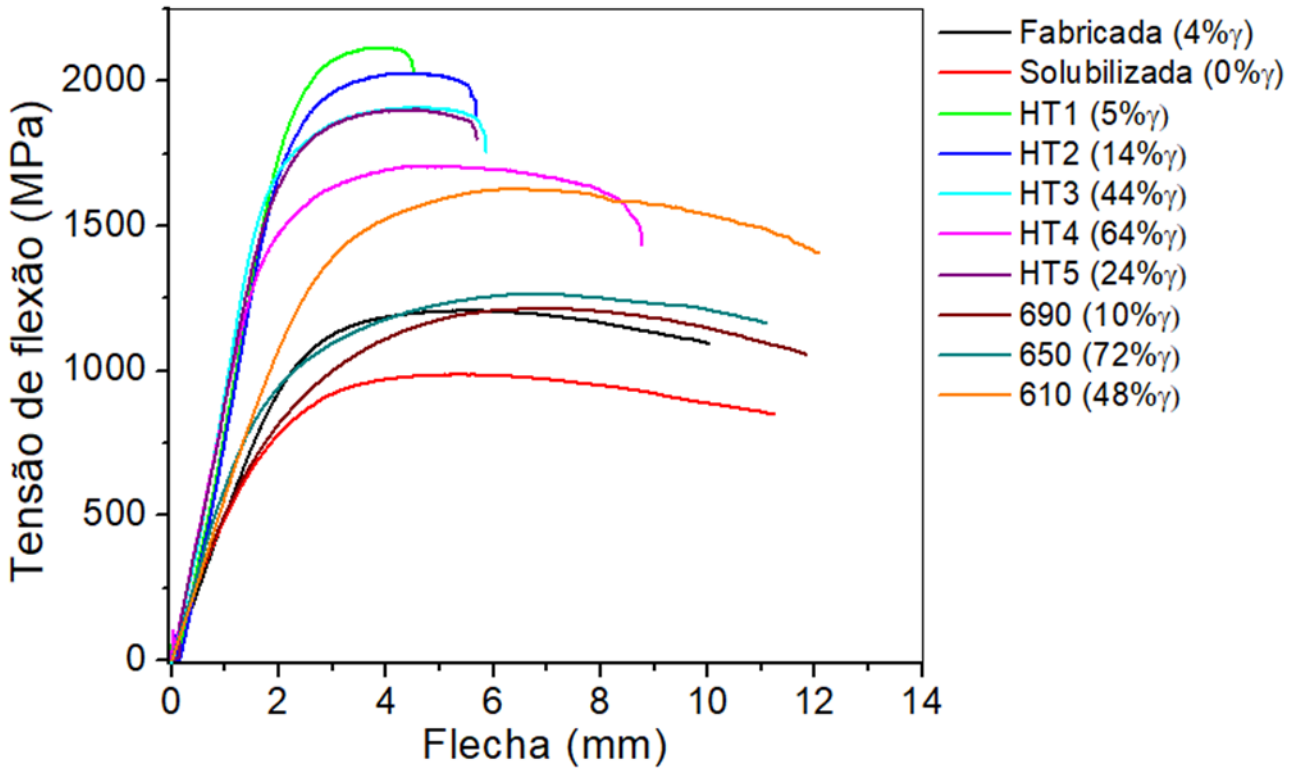

Figura 38. Resultado do teste de flexão das amostras tratadas termicamente. Aumento significativo de ductilidade acompanhado de perda nas propriedades mecânicas. Fonte: próprio autor.

Através das curvas plotadas na Figura 38, amostra produzida via FSL e envelhecida sem qualquer homogeneização (HT1) corresponde à maior resistência mecânica, mas também à menor deflexão. No entanto, a diferença máxima de deflexão das amostras de condição ex-situ entre amostras homogeneizadas + envelhecidas de baixa austenita (HT2, HT3 e HT5) e não homogeneizada + envelhecida (HT1) foi de 14,5 % (5,73 mm para HT3 contra 4,90 mm para HT1) enquanto a máxima diferença de tensão foi de 10,0 % (2115,12 MPa para HT1 contra 1905,13 MPa para HT5).

Para a condição de tratamentos isotérmicos realizado in-situ, as amostras no geral apresentaram expressiva ductilidade, além do fato de que o tratamento de reversão martensita-austenita promoveu

uma melhora da ductilidade e resistência além da condição como fabricado e apenas solubilizado. Há um aumento da resistência de 690 para 650 e para 610 °C. Como mencionado, não foi obtido padrão de difração para os precipitados típicos da liga *maraging* 300, no entanto, há uma grande possibilidade deles estarem sendo formados durante o tratamento isotérmico. Com isso, temperaturas mais próximas da janela usual de precipitação (450-550 °C) provavelmente desencadearão a formação dos intermetálicos. Portanto, o tratamento a 610 °C gera uma quantidade maior de precipitados e menos grosseiras que 650 °C. No entanto, como a condição de tratamento a 690 °C quase coincide com a condição fabricada, é possível que não haja pouca ou nenhuma precipitação e que o acréscimo de resistência tenha sido oriundo da redução do tamanho de grão e da reversão martensita-austenita.

5 CONCLUSÕES

Os experimentos e testes realizados e contidos neste trabalho utilizando a liga *maraging* 300 fabricada via manufatura aditiva do tipo fusão seletiva a laser permitiu as seguintes conclusões:

• A reversão de martensita-austenita entre 610 e 690 ° C sob uma taxa de aquecimento de 500 °C/s promoveu refinamento microestrutural, comparado ao caso solubilizado, devido à formação de morfologias intra-granulares aciculares e austenita globular.

• Os tratamentos térmicos isotérmicos até 650 ° C são eficazes para fornecer reversão de martensita a austenita com alta estabilidade térmica durante o resfriamento até a temperatura ambiente.

• Temperaturas de tratamento isotérmico acima de Ae3 sob uma taxa de aquecimento muito rápida de 500 °C/s promoveram reversão de martensita em austenita por um mecanismo displacivo, resultando em baixa estabilidade térmica após resfriamento devido à pequena segregação, ou seja, efeito de homogeneização. No entanto, para tratamentos acima de Ae3 por curto períodos de tempo mostraram-se capazes de causar boa estabilidade na austenita reversa após resfriamento.

• Uma quantidade maior de austenita reversa resultará em uma maior dispersão dos elementos estabilizadores da austenita. Existe uma perda de capacidade para estabilizar a austenita reversa à temperatura ambiente quando a temperatura de revenimento excede o limite crítico para o particionamento eficiente.

• Apesar do ciclo de homogeneização a 820 °C durante uma hora promover a austenitização completa, não foi o suficiente para apagar todas as características microestruturais típicas da manufatura aditiva na condição como-fabricada.

• Cálculos termodinâmicos forneceram orientação na determinação de temperaturas ótimas de tratamento térmico para a homogeneização de precipitados e para reversão de martensita em austenita

com alta estabilidade térmica

• A condição como fabricado do aço *maraging* 300 apresentou uma microestrutura não homogênea na presença quase nula de austenita retida em volume sem precipitação secundária discernível. Embora a resistência fosse maior do que para o caso solubilizado, o processo de construção não foi suficiente para causar um efeito de envelhecimento por si só.

• O envelhecimento direto forneceu a condição mais resistente à flexão com a maior dureza e a menor deformação a se romper devido à precipitação secundária preferencial.

• A austenita reversa pode ser introduzida na microestrutura usando as rotas convencionais de tratamento térmico após a fusão seletiva a laser, reduzindo a dureza e a resistência, com subsequente aumento da ductilidade.

• Uma recristalização eficiente da microestrutura como-fabricada pode ser obtida para temperaturas mais altas de homogeneização, como 980 °C. Enquanto a retenção e reversão de austenita são reduzidas pela homogeneização da composição e pelo crescimento de grão.

• A introdução de um estágio de aquecimento cíclico possibilita a produção de austenita reversa estável. O endurecimento secundário e o crescimento da austenita podem ocorrer durante o envelhecimento, proporcionando simultaneamente uma alta resistência à flexão, mantendo a ductilidade.

• A presença de austenita aumentou a ductilidade e diminuiu a resistência mecânica. No entanto, as diferenças significativas na ductilidade só foram notadas por fortes alterações no volume percentual desta fase.

6 PARTICIPAÇÕES E PUBLICAÇÕES

Esta pesquisa de mestrado proporcionou duas apresentações já realizadas no Simpósio de Ciência e Engenharia de Materiais, em 2017 e em 2018. Houve uma publicação aceita na revista Materials Science and Engineering A de fator de impacto 1,943, e outro artigo sob revisão na revista Additive Manufacture com fator de impacto de 2,938. Além disso, o trabalho também teve submissão de parte dos resultados para o congresso COBEM 2019, da ABCM.

7 TRABALHOS FUTUROS

Ainda nos resta pó de aço *maraging* para produção via MA, além de termos aprovado propostas para análises de MEV, EBSD e TEM no LNNano. Além disso, também temos aprovado uma proposta para julho de 2019 a utilização do PETRA III, Proposal I-20181084 EC In-situ synchrotron x-ray

diffraction na Alemanha. O DESY: PETRA III é uma fonte de radiação síncrotron de 3ª geração. Com uma circunferência de 2,3 km, PETRA III é a maior e mais brilhante fonte de luz de anel do mundo.

8 REFERÊNCIAS

ABBASCHIAN, R.; ABBASCHIAN, L.; REED-HILL, R. E. **Physical Metallurgy Principles**. Fourth Ed. ed. [s.l.] Cengage Learning, 2009.

ANTOLOVICH, S. D. et al. The effect of microstructure on the fracture toughness of 300 and 350 grade maraging steels. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 13, n. 4, p. 717–739, 1980.

ANTOLOVICH, S. D.; SAXENA, A.; CHANANI, G. R. Increased Fracture Toughness in a 300 Grade Maraging Steel as a Result of Thermal Cycling. **Metallurgical Transactions**, v. 5, n. March, p. 623–632, 1974.

ARCELLA, F. G. Method and device for casting powdered materials. EP0289116A1. 1988.

ARCELLA, F. G.; FROES, F. H. Components from Powder Using Laser Forming. **JOM**, p. 28–30, 2000.

ASM. ASM Handbook - Heat Treatment. **ASM Handbook**, v. 4, p. 3470, 1991.

ASTM E3. E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens 1. **ASTM Book of Standards**, v. i, n. Reapproved, p. 1–12, 2011.

ASTM E92-16. Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials. **ASTM Book of Standards**, v. 82, n. July 2010, p. 1–27, 2017.

ASTM F2792. F2792-12a - Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies. **ASTM Book of Standards**, p. 10–12, 2013.

ASTM F2971. Standard Practice for Reporting Data for Test Specimens Prepared by Additive Manufacturing. **ASTM Standards**, v. i, p. 3–6, 2013.

BAI, Y. et al. Selective laser melting of maraging steel : Mechanical properties development and its application in mold. **Rapid Prototyping Journal**, 2017.

BAUMERS, M. et al. The cost of additive manufacturing: Machine productivity, economies of scale and technology-push. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 102, p. 193–201, 2016.

BELDE, M.; SPRINGER, H.; RAABE, D. Vessel microstructure design: A new approach for site-specific core-shell micromechanical tailoring of TRIP-assisted ultra-high strength steels. **Acta Materialia**, v. 113, p. 19–31, 2016.

BROOKES, K. J. A. A. Maraging steel for additive manufacturing – Philipp Stoll’s paper at

DDMC 2016. **Metal Powder Report**, v. 71, n. 3, p. 149–152, 2016.

CARTER, C. S. **The effect of heat treatment on the fracture toughness and subcritical crack growth characteristics of a 350-grade Maraging steel**. Washington DC: [s.n.].

CARVALHO, L. G. DE et al. A Dilatometric Study of the Phase Transformations in 300 and 350 Steels During Continuous Heating Rates. **Materials Research**, v. 16, n. 4, p. 740–744, 2013.

CASALINO, G. et al. Experimental investigation and statistical optimisation of the selective laser melting process of a maraging steel. **Optics and Laser Technology**, v. 65, p. 151–158, 2015.

CASATI, R. et al. Aging Behaviour and Mechanical Performance of 18-Ni 300 Steel Processed by Selective Laser Melting. **Metals**, v. 6, n. 9, p. 218, 2016.

CHIAVERINI, V. **Tecnologia mecânica - Processos de fabricação e tratamento**. [s.l: s.n.].

CIRAUD, P. A. Verfabren und vorrichtung zur hertellung beliebiger gegenstaende aus beliebigem schmelzbarem material. p. 1–2, 1972.

DECKARD, C. R. Method and apparatus for producing parts by selective sintering. US Patent 4863538. 1989.

DECKER, R. F. Notes on the development of maraging steels. **Source book on maraging steels**, n. ASM, p. xi–xv, 1979.

DECKER, R. F.; EASH, J. T. T.; GOLDMAN, A. J. J. 18% Nickel Maraging Steel.pdf. **Transaction of ASM**, v. 55, p. 58–76, 1962.

DECKER, R. F.; FLOREEN, S.; WILSON, R. K. Maraging Steel: Recent Developments and Applications. **Proceedings of the Symposium of TMS Annual Meeting**, n. 25- 29 January, Phoenix, p. 1–38, 1988.

DMITRIEVA, O. et al. Chemical gradients across phase boundaries between martensite and austenite in steel studied by atom probe tomography and simulation. **Acta Materialia**, v. 59, n. 1, p. 364–374, 2011.

ESCOBAR, J. D. et al. Austenite reversion kinetics and stability during tempering of a Ti-stabilized supermartensitic stainless steel: correlative in situ synchrotron x-ray diffraction and dilatometry. **Acta Materialia**, v. 138, p. 92–99, 2017.

ESCOBAR, J. D. et al. Meta-equilibrium transition microstructure for maximum austenite stability and minimum hardness in a Ti-stabilized supermartensitic stainless steel. **Materials and Design**, v. 156, p. 609–621, 2018.

FARIA, G. A. Exploring Metallic Materials Behavior Through In Situ Crystallographic Studies by Synchrotron Radiation. p. 152, 2012.

FLOREEN, S. The physical metallurgy maraging steels. **METALLURGICAL REVIEWS**, 1968.

FLOREEN, S.; DECKER, R. F. Heat treatment of 18% Ni maraging steel. **Transaction of ASM**, v. 55, 1962.

GAO, W. et al. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering. **Computer-Aided Design**, v. 69, p. 65–89, 2015.

GIBSON, I.; ROSEN, D.; STUCKER, B. **Additive Manufacturing Technologies**. New York, NY: Springer New York, 2015.

GOLDBERG, A. Effects of Repeated Thermal Cycling on the Microstrcuture of 300-Grade Maraging Steel.pdf. **Transaction of ASM**, v. 61, p. 41–51, 1968.

GU, D. **Laser Additive Manufacturing of High-Performance Materials**. [s.l.] Springer, 2015.

GUO, Z.; SHA, W. Quantification of Precipitation Hardening and Evolution of Precipitates. **Materials Transactions**, v. 43, n. 6, p. 1273–1282, 2002.

GUO, Z.; SHA, W.; LI, D. Quantification of phase transformation kinetics of 18 wt.% Ni C250 maraging steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 373, n. 1–2, p. 10–20, 2004.

HERZOG, D. et al. Additive manufacturing of metals. **Acta Materialia**, v. 117, p. 371–392, 2016.

HOUSHOLDER, R. Molding process. US Patent 4247508. 1981.

ISO/ASTM 52900. Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies – General Principles – Terminology. **ASTM Book of Standards**, v. i, p. 1–9, 2015.

JÄGLE, E. A. et al. Precipitation and austenite reversion behavior of a maraging steel produced by selective laser melting. **J. Mater. Res.**, v. 29, n. 17, p. 2072, 2014.

JÄGLE, E. A. et al. Precipitation Reactions in Age-Hardenable Alloys During Laser Additive Manufacturing. **Jom**, v. 68, n. 3, p. 943–949, 2016.

JI, Y.; CHEN, L.; CHEN, L. **Understanding Microstructure Evolution During Additive Manufacturing of Metallic Alloys Using Phase-Field Modeling**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2018.

KAPOOR, R.; KUMAR, L.; BATRA, I. S. A dilatometric study of the continuous heating transformations in 18wt.% Ni maraging steel of grade 350. **Materials Science and Engineering A**, v. 352, n. 1–2, p. 318–324, 2003.

KEMPEN, K. et al. Microstructure and mechanical properties of Selective Laser Melted 18Ni300 steel Microstructure and mechanical properties of Selective Laser Melted. **Physics Procedia**, v. 12, n. December, p. 255–263, 2011.

KIMMINS, S. T.; GOOCH, D. J. Austenite memory effect in 1Cr-1 Mo-O-75V (Ti , B) steel. v. 17, n. November, p. 519–532, 1983.

LI, X.; YIN, Z. Mössbauer study of the aging behavior of 18Ni(350) maraging steel. **Materials**

Letters, v. 24, n. 4, p. 235–238, 1995.

MARCUS, H. L.; FINE, M. E.; SCHWARTZ, L. H. Mössbauer-effect study of solid-solution and precipitated Fe-rich Fe-Mo alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 38, n. 12, p. 4750–4758, 1967.

MARQUES, S. Estudo da influência da espessura da camada e velocidade do laser na microestrutura e propriedades de peças fabricadas por fusão seletiva a laser no aço Maraging 300. p. 100, 2014.

MARQUES, S. et al. Influência dos parâmetros do processo fusão seletiva a laser na microestrutura e densidade de peças fabricadas. **8° Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação**, 2015.

MARTIN, J. W. **Precipitation hardening**. 2. ed. [s.l: s.n.].

MASNERI, C. Microstructural and mechanical properties of maraging steel parts produced by selective laser melting. 2016.

MEINERS, W.; WISSENBACH, K.; GASSER, A. Shaped body especially prototype or replacement part production. DE19649865C1. 1996.

MIL-S-46850D. Bar, plate, sheet, strip , forgings, and extrusions, 18 percent nickel alloy, maraging, 200 ksi, 250 ksi, 300 ksi, and 350 ksi, high quality. **Military Specification**, p. 1–16, 1991.

MILLÁN, J. et al. Designing Heusler nanoprecipitates by elastic misfit stabilization in Fe-Mn maraging steels. **Acta Materialia**, v. 76, p. 94–105, 2014.

MO, D. FENG et al. Microstructure and Hardness of T250 Maraging Steel in Heat Affected Zone. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 16, n. 1, p. 87–91, 2009.

MOSHKA, O. et al. Addressing the issue of precipitates in maraging steels - Unambiguous answer. **Materials Science and Engineering A**, v. 638, p. 232–239, 2015.

MURR, L. E. et al. Fabrication of metal and alloy components by additive manufacturing: Examples of 3D materials science. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 1, n. 1, p. 42–54, 2012.

NAKAZAWA, K.; KAWABE, Y.; MUNEKI, S. Grain Refinement of High-Strength Maraging Steels through Cyclic Heat Treatment. **Materials Science and Engineering**, v. 33, p. 49–56, 1977.

NAKAZAWA, K.; KAWABE, Y.; MUNEKI, S. Grain Refinement of Austenite through Reverse Transformation from Martensite in Fe-l5Ni-Co-Mo-Ti Alloys. **Transactions ISIJ**, v. 23, p. 347–356, 1983.

OLIVEIRA, J. P. et al. Improvement of damping properties in laser processed superelastic Cu-Al-Mn shape memory alloys. **JMADE**, v. 98, p. 280–284, 2016.

OLIVEIRA, J. P. et al. Effects of laser processing on the transformation characteristics of NiTi: A contribute to additive manufacturing. **Scripta Materialia**, v. 152, n. July, p. 122–126, 2018.

OLIVEIRA, J. P.; MIRANDA, R. M.; BRAZ FERNANDES, F. M. Welding and Joining of NiTi Shape Memory Alloys: A Review. **Progress in Materials Science**, v. 88, p. 412–466, 2017.

OOI, S. W. et al. Materials Science & Engineering A Effect of retained austenite and high temperature Laves phase on the work hardening of an experimental maraging steel. **Materials Science & Engineering A**, v. 564, p. 485–492, 2013.

PETERS, D. T.; CUPP, C. R. The kinetics of aging reactions in 18 pct Ni maraging steels. **Transaction of the metallurgical society of AIME**, v. 236, 1966.

PRASHANTH, K. G.; ECKERT, J. Formation of metastable cellular microstructures in selective laser melted alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 707, p. 27–34, 2017.

RAABE, D. et al. Nanoprecipitate-hardened 1.5 GPa steels with unexpected high ductility. **Scripta Materialia**, v. 60, n. 12, p. 1141–1144, 2009a.

RAABE, D. et al. Designing ultrahigh strength steels with good ductility by combining transformation induced plasticity and martensite aging. **Advanced Engineering Materials**, v. 11, n. 7, p. 547–555, 2009b.

RAABE, D. et al. Segregation engineering enables nanoscale martensite to austenite phase transformation at grain boundaries: A pathway to ductile martensite. **Acta Materialia**, v. 61, n. 16, p. 6132–6152, 2013.

RACK, H. J.; KALISH, D. The strength and fracture toughness of 18 Ni (350) maraging steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 2, n. November, p. 3011–3020, 1971.

ROHRBACH, K.; SCHMIDT, M. ASM Handbook, Volume 1, Properties and Selection : Irons , Steels , and High Performance Alloys Section : Publication Information and Contributors Publication Information and Contributors. In: **Metals Handbook**. [s.l: s.n.]. v. v. 1p. 1618.

SHA, W.; GUO, Z. **Maraging steels: Modelling of microstructure, properties and applications**. [s.l.] Woodhead Publishing limited, 2009.

SHIRAZI, H. et al. Microstructural evaluation of austenite reversion during intercritical annealing of Fe – Ni – Mn martensitic steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 577, p. S572–S577, 2013.

SSA. **Maraging Data Sheet**. [s.l: s.n.].

SURYAWANSHI, J.; PRASHANTH, K. G.; RAMAMURTY, U. Tensile, fracture, and fatigue crack growth properties of a 3D printed maraging steel through selective laser melting. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 1–35, 2017.

TAN, C. et al. Microstructural characterization and properties of selective laser melted maraging steel with different build directions maraging steel with di ff erent build directions. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 746–758, 2018.

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

VASUDEVAN, A. K.; SADANANDA, K.; RAJAN, K. Role of microstructures on the growth of long fatigue cracks. v. 19, n. 1, p. 151–159, 1998.

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

WANG, M. et al. ScienceDirect Nanolaminate transformation-induced plasticity – twinning-induced plasticity steel with dynamic strain partitioning and enhanced damage resistance. **Acta Materialia**, v. 85, p. 216–228, 2015a.

WANG, M. et al. Acta Materialia Spectral TRIP enables ductile 1 . 1 GPa martensite. **Acta Materialia**, v. 111, p. 262–272, 2016.

WANG, M. M. et al. Smaller is less stable: Size effects on twinning vs. transformation of reverted austenite in TRIP-maraging steels. **Acta Materialia**, v. 79, p. 268–281, 2014.

WANG, M. M. et al. Nanolaminate transformation-induced plasticity-twinning-induced plasticity steel with dynamic strain partitioning and enhanced damage resistance. **Acta Materialia**, v. 85, p. 216–228, 2015b.

WONG, K. V.; HERNANDEZ, A. A Review of Additive Manufacturing. **ISRN Mechanical Engineering**, v. 2012, p. 1–10, 2012.

XAVIER, V. et al. Influence of Solution Annealing on Microstructure and Mechanical Properties of Maraging. v. 20, n. 1, p. 10–14, 2017.

ZHANG, X. et al. Orientation of austenite reverted from martensite in Fe-2Mn-1 . 5Si-. **Acta Materialia**, v. 144, p. 601–612, 2018a.

ZHANG, Z. et al. Microstructural mechanisms of fatigue crack non-propagation in TRIP-maraging steels. **International Journal of Fatigue**, v. 113, n. January, p. 126–136, 2018b.