

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

Aspectos da transformação austenítica de um aço *maraging* 18Ni fabricado por
manufatura aditiva: mecanismo de reversão e seu impacto nas propriedades mecânicas

São Carlos

2023

FÁBIO FARIA CONDE

Aspectos da transformação austenítica de um aço *maraging* 18Ni fabricado por manufatura aditiva: mecanismo de reversão e seu impacto nas propriedades mecânicas

Versão Corrigida

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

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

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Falcão Oliveira.

Coorientador: Prof. Dr. Julián Ávila.

São Carlos

2023

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).

C745a Conde, Fábio Faria
Aspectos da transformação austenítica de um aço maraging 18Ni fabricado por manufatura aditiva: mecanismo de reversão e seu impacto nas propriedades mecânicas / Fábio Faria Conde; orientador Marcelo Falcão Oliveira; coorientador Julian Arnaldo Avila. São Carlos, 2023.

Tese (Doutorado) - 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, 2023.

1. cinética de reversão martensita-austenita . 2. metalurgia e transformação de fase. 3. reversão austenítica;. 4. manufatura aditiva do aço maraging. 5. tenacidade à fratura. 6. tratamentos cíclicos e isotérmicos para reversão. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **FÁBIO FARIA CONDE**.

Título da tese: "Aspectos da transformação austenítica de um aço maraging 18Ni fabricado por manufatura aditiva: mecanismo de reversão e seu impacto nas propriedades mecânicas".

Data da defesa: 14/06/2023.

Comissão Julgadora

Resultado

Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

Aprovado

Profa. Associada **Zilda de Castro Silveira**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

Aprovado

Prof. Associado **Alessandro Roger Rodrigues**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

Aprovado

Prof. Dr. **Francisco Gil Coury**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Prof. Associado **Haroldo Cavalcanti Pinto**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Carlos De Marqui Junior**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha maravilhosa esposa Mariana de Cássia Macedo Conde e, em especial, minhas filhas, Eliza Macedo Conde e Aurora Macedo Conde.

Também aos meus pais, sogros e irmã.

Ao grande amigo que a vida me deu, e coorientador, Julián Arnaldo Ávila

Díaz, por sua orientação, sabedoria e diplomacia.

À Jesus Cristo, que sempre nos impulsiona para além por meio de nossa pequena fé.

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 Marcelo Falcão, pelo 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 (LNNano) e laboratório nacional de luz síncrotron (LNLS). 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 à colaboração do professor Raul Gaspari do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - IFSP por ter realizado alguns dos ensaios de tração deste trabalho.

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.

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processos 2019/00691-0, and 2017/17697-5. Agradeço, portanto, ao apoio financeiro de toda a trajetória.

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 à estação de experimentos XTMS.

Ao instituto DESY (*Deutsches Elektronen-Synchrotron*) pelo uso da linha PETRA 7 para aplicação de difração de raio-X por transmissão, propostas números I-20181084 EC e I-20191506.

Agradecimentos ao Frank e Azdiar pela colaboração e desenvolvimento de EBSDs da Universidade Wollongong, na Austrália. Ao Prof. Hélio Goldenstein, Giovani Ribamar e ao Dany Centeno, da Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Laboratório de Transformações de Fases, pela colaboração nos ensaios de dilatométrica. Agradecimentos ao professor doutor João Pedro, grande colaborador e amigo de Portugal, da Universidade Nova de Lisboa, juntamente com o aluno e amigo Tiago Rodrigues.

Por fim, e não menos importante, aos meus pais e sogros, que sempre me ajudaram tanto e me apoiaram. A todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização deste trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigado a todos!

RESUMO

CONDE, F. F. **Aspectos da transformação austenítica de um aço maraging 18Ni fabricado por manufatura aditiva: mecanismo de reversão e seu impacto nas propriedades mecânicas.** 151p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

A transformação $\alpha \leftrightarrow \gamma$ é muito conhecida e importante na metalurgia dos aços, presente em muitos tratamentos térmicos com a finalidade de melhoria do aço. Tratamentos para aumento de resistência (têmpera), refino de grão, solubilização para homogeneização, eliminação de textura, aumento de tenacidade envolvem a austenitização, formação de ferrita ou martensita. As transformações de fase sofrem influência da composição química, que alteram a energia livre do sistema, as fases e a cinética de transformação. Com o surgimento e aprimoramento das tecnologias de manufatura aditiva, maiores complexidades têm sido atreladas à sua metalurgia de processamento. A tecnologia de fusão seletiva a laser (FSL) se baseia na fusão micrométrica de camadas de pó, tendo um alto aporte térmico, gerando altas velocidades de resfriamento e gradientes térmicos, causando uma fina micro-segregação que modificam o comportamento usual da transformação $\alpha \leftrightarrow \gamma$, bem como suas propriedades mecânicas finais. A tecnologia de FSL permitiu a revitalização do aço *maraging* por sua adequabilidade ao processo, e muito tem sido estudado sobre a reação $\alpha' \leftrightarrow \gamma_{rev}$ em ligas *maraging* afim de aumentar a capacidade de deformação plástica do aço. Pelo que se sabe, há pouca ou nenhuma literatura que tenha estudado a transformação específica $\alpha' \leftrightarrow \gamma_{rev}$ em ligas produzidas por FSL de modo a diferenciar os aspectos metalúrgicos da transformação, em comparação com uma liga produzida por rotas convencionais ou solubilizada. Pelo que sabemos, não há, ou ao menos são escassos, dados de tenacidade à fratura de ligas *maraging* que foram submetidas a tratamento de reversão $\alpha' \leftrightarrow \gamma_{rev}$, o qual também é um dado de grande importância. Ensaio de tenacidade a fratura por CTOD são importantes por excluir o efeito de acabamento do entalhe uma vez que é nucleada uma trinca inicial, sendo um ensaio mais criterioso e preciso, e pouco estudado, havendo poucos dados de CTOD da liga 18 Ni fabricada por FSL na literatura.

Os resultados mostram que o processamento via FSL causa micro-segregações finamente dispersas oriundas do tipo e morfologia de solidificação intrínseca a tecnologia

FSL que majoritariamente é celular. Há micro-segregações e flutuações de composição que causam um aumentam o campo intercrítico do aço, antecipando o início da austenitização (menor Ae_1) e retardando o final da mesma (maior Ae_3), e a transformação se dá de forma heterogênea. Por consequência, isto altera a cinética de nucleação e crescimento da liga como fabricada por FSL em comparação a uma liga solubilizada, acelerando crescimento, mas retardando o final do crescimento para completa austenitização. Ademais, comparando a condição otimizada de reversão de $670\text{ °C}/30\text{ min}$, a qual resultou na formação de 60 % de austenita reversa, com a condição típica de envelhecimento de um maraging 18Ni, $480\text{ °C}/h$, houve uma perda de 33 % de resistência mecânica, mas um aumento de 43 % de deformação, bem como um aumento de 1600 % na tenacidade à fratura. Ademais, houve um aumento de aproximadamente 400 % na tenacidade a fratura comparando a condição otimizada $670\text{ °C}/30\text{ min}$ com a condição como-fabricada. O trabalho mostra que há forte influência na propriedades mecânicas relacionado a reversão da austenita.

Palavras-chave: cinética de reversão martensita-austenita; metalurgia e transformação de fase; reversão austenítica; manufatura aditiva do aço maraging; tenacidade à fratura; tratamentos cíclicos e isotérmicos para reversão.

ABSTRACT

CONDE, F. F. **Aspects of the austenitic transformation of an 18Ni maraging steel manufactured by additive manufacturing: reversion mechanism and its impact on mechanical properties.** 148p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

The $\alpha \leftrightarrow \gamma$ transformation is very well known and important in steel metallurgy, present in many heat treatments with the purpose of improving steel. Treatments to increase resistance (quenching), grain refining, solubilization for homogenization, elimination of texture, increase of tenacity involve austenitization, formation of ferrite or martensite. The phase transformations are influenced by the chemical composition, which alters the free energy of the system, the phases and the transformation kinetics. With the emergence and improvement of additive manufacturing technologies, greater complexities have been attached to its processing metallurgy. The selective laser melting (SLM) technology is based on the micrometric melting of powder layers, having a high thermal input, generating high cooling velocities and thermal gradients, causing fine microsegregation that modify the usual behavior of the $\alpha \leftrightarrow \gamma$ transformation, as well as its final mechanical properties. The SLM technology allowed the revitalization of maraging steel due to its suitability to the process, and much has been studied about the $\alpha' \leftrightarrow \gamma_{rev}$ reaction in maraging alloys in order to increase the plastic deformation capacity of the steel. To the best of our knowledge, there is little or no literature that has studied the specific $\alpha' \leftrightarrow \gamma_{rev}$ transformation in alloys produced by SLM in order to differentiate the metallurgical aspects of the transformation, in comparison with an alloy produced by conventional or solubilized routes. Furthermore, there are scarce data on fracture toughness of maraging alloys that were subjected to $\alpha' \leftrightarrow \gamma_{rev}$ reversion treatment, which is also a very important data. Fracture toughness tests by CTOD are important for excluding the effect of notch finishing once an initial crack is nucleated, being a more careful and precise test. There are few studies of 18Ni subjected to CTOD tests.

The results show that processing via SLM causes finely dispersed micro-segregations arising from the type and morphology of solidification, intrinsic to SLM technology, which is mostly cellular. There are micro-segregations and composition fluctuations that cause an increase in the intercritical field of the steel, anticipating the start of austenitization (lowering $Ae1$) and delaying the end of it (increasing $Ae3$), and the

transformation takes place in a heterogeneous way. Consequently, this alters the nucleation and growth kinetics of the alloy as manufactured by SLM compared to a solubilized alloy, accelerating growth but delaying the end of phase transformation to complete austenitization. Furthermore, comparing the optimized reversal condition of 670 °C/30 min, which resulted in the formation of 60 % reverse austenite, with the typical aging condition of an 18Ni maraging, 480 °C/h, there was a 33 % loss of mechanical strength, but a 43 % increase in deformation, as well as a 1600 % increase in fracture toughness. Furthermore, there was an increase of approximately 400 % in fracture toughness comparing the optimized condition 670 °C/30 min with the as-built condition. The work shows that there is a strong impact on the mechanical properties related to the presence of reverted austenite.

Keywords: martensite-austenite reversion kinetics; metallurgy and phase transformation; austenitic reversion; additive manufacture of maraging steel; fracture toughness; cyclic and isothermal treatments for reversal.

Sumário

Sumário	15
1. Introdução.....	26
2. Objetivos e Metas.....	29
3. Revisão Bibliográfica	30
3.1. Aços Maraging	30
3.2. Metalurgia Física dos Aços Maraging.....	33
3.3. Tratamentos Térmicos	35
3.4. Transformação martensítica	38
3.5. Precipitação de compostos intermetálicos.....	41
3.6. Reversão da martensita para austenita.....	43
3.7. Fusão Seletiva a Laser (FSL)	56
3.8. Propriedades do aço fabricado por MA.....	59
4. Materiais e Métodos.....	61
4.1. Procedimento Experimental.....	61
4.2. Materiais	61
4.3. Tratamentos térmicos	64
4.4. Dilatometria	68
4.5. Difração de raios-X	69
4.6. Caracterização Microestrutural.....	72
4.7. Ensaio Mecânicos.....	73
5. Resultados e Discussões.....	75
Fabricação das peças por impressão.....	75
Composição Química	76
5.1. Objetivo Específico 1 – Influência de solubilização na reversão da austenita	76
Dilatometria	77
Análise DRX In-situ	78

	Discussão	79
5.2.	Objetivo Específico 2 – Mecanismo de nucleação e transformação	
$\alpha \rightarrow \gamma$	89	
	Caracterização Microestrutural Isotérmica	89
	DRX in-situ: PETRA III – DESY	97
	Caraterização Microestrutural Cíclico	98
	Discussão	103
5.3.	Objetivo Específico 3 – Quantificação da ductilização e tenacificação	
	107	
	Propriedades Mecânicas	107
	Discussões	113
6.	Conclusões	116
7.	Referências	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1. Gráfico de tenacidade à fratura e resistência mecânica da classe <i>Maraging</i> em comparação a outros ferrosos. Adaptado de J.C. Hamaker and A.M. Bayer, <i>Cobalt</i> , No. 38, 1968, p 3.....	32
Figura 3-2. Diagrama de transformação Fe-Ni fora do equilíbrio (metaestável) (FLOREEN; DECKER, 1962).	34
Figura 3-3. Curva de dilatométrica em função da temperatura num tratamento térmico cíclico de 6 ciclos de um aço <i>maraging</i>	36
Figura 3-4. 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 <i>maraging</i> 250, fundido a vácuo. Tratamento térmico: solubilização a 815 °C (1500 ° F) por 1 h, resfriamento a ar e envelhecimento na temperatura indicada durante 6 h. Pico de resistência mecânica em aproximadamente 480 °C. Adaptado de (ASM, 1991).	37
Figura 3-5. Microestrutura típica do aço <i>maraging</i> 2000 MPa sem adição de cobalto, envelhecido a 540 °C durante 3 h. (a) Imagem de campo escuro mostrando precipitados de Ni ₃ Ti; (b) imagem de campo escuro mostrando a presença de austenita reversa entre e dentro das ripas de martensita (SHA; GUO, 2009).	38
Figura 3-6. Microestrutura típica da martensita em ripas (TAMURA; TSUZAKI; MAKI, 1982).	39
Figura 3-7. Formação de pacotes e blocos de martensita apontados pelas setas pretas. Ademais, a imagem mostra blocos com formação de ripas de diferentes orientações (SIMM et al., 2017).	40
Figura 3-8. Micrografia em campo escuro mostrando a fase ω observada por Lecomte e coautores na liga Fe-18,5Ni-8,9Co-4,8Mo após tratamento a 420 °C por 48 horas (LECOMTE; SERVANT; CIZERON, 1985).	41
Figura 3-9. Micrografia de campo iônico de uma amostra <i>maraging</i> tratada a 414 °C durante 15,8 horas, mostrando a formação de 2 tipos de precipitados (SHA; CEREZO; SMITH, 1993).	42
Figura 3-10. Relação de volume da fase austenita por tempo de tratamento térmico de envelhecimento em ligas <i>maraging</i> (PETERS; CUPP, 1966). Para a) reversão da martensita em austenita para diversas temperaturas da liga Fe-18Ni-5Mo; b) reversão da martensita em austenita para diversas temperaturas da liga Fe-18Ni-8Co-5Mo; c) reversão	

da martensita em austenita a 482 °C (900 °F) para ligas comerciais *maraging* com diferentes teores de molibdênio. Triângulo preto, quando presente, representa o ponto de maior dureza medido dentre todos os tempos de tratamento. 44

Figura 3-11. Esquema ilustrativo da formação da austenita reversa e da diferenciação entre a austenita retida e a reversa. (DMITRIEVA et al., 2011). Neste caso específico, a austenita reversa cresce e agrega elementos gamagênicos a partir da austenita retida previamente e que serve como base de crescimento. 46

Figura 3-12. Reconstrução da ponta de tomografia por sonda atômica (APT) apresentando íons de Mn (pontos azuis) e regiões de análise composicional (feixes azuis com setas). Em amarelo, iso-superfícies de concentração de 18% at. Mn. Em b) curva de variação de percentual de Mn ao longo dos volumes cilíndricos destacados em a). (DMITRIEVA et al., 2011). Nota-se que, da direita para esquerda, há uma região destacada como A que possui uma concentração ligeiramente maior do que a região destacada como M na esquerda. A região A indica a presença de austenita retida previamente formada na microestrutura. Neste caso a austenita reversa cresce e agrega elementos enriquecedores da fase a partir da superfície da austenita retida previamente existente na microestrutura, empobrecendo a região logo à frente da interface de crescimento, que foi indicada como M. 47

Figura 3-13. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da austenita reversa formada entre as ripas de martensita. Análise em uma amostra de *maraging* 350 envelhecida por 2 horas a 640 °C: a) imagem em campo claro; b) imagem em campo escuro. (VISWANATHAN; DEY; SETHUMADHAVAN, 2005). 47

Figura 3-14. Morfologia da austenita reversa formada em uma amostra de *maraging* 350 super envelhecida a 640 °C/8 h: a) austenita de Widmanstätten; b) austenita recristalizada; c) austenita globular. 48

Figura 3-15. Crescimento da austenita reversa em placas entre as ripas de martensita. 50

Figura 3-16. 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). 51

Figura 3-17. Esquema do processo de desvio de trinca (ZHANG et al., 2018). 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 (efeito TRIP); c) compostos intermetálicos causando a resistência ao movimento das discordâncias. 55

Figura 3-18. 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). 56

Figura 3-19. Representação de funcionamento do processo FSL (MURR et al., 2012). 58

Figura 3-20. Morfologia de solidificação em função da velocidade de resfriamento (V) e gradiente térmico (G). Adaptado de (BERMINGHAM et al., 2020). 60

Figura 3-21. Morfologia da microestrutura observada, revelando estrutura celular, e cortes longitudinais originando estrutura colunar (Bai et al., 2022). 60

Figura 4-1. Fluxograma do método proposto. 61

Figura 4-2. Curvas experimentais de tratamento térmico aplicado nas amostras: a) cíclico até 6 ciclos; b) isotérmico 65

Figura 4-3. Secção do diagrama de fases para uma liga maraging 18Ni mostrando as condições de fase no equilíbrio de acordo com o teor de Ni e as temperaturas utilizadas. 65

Figura 4-4. Corpo de prova para ensaio de dilatométrica. 69

Figura 4-5. Amostra utilizada no experimento de DRX in-situ na linha XTMS em a) e um esquema representativo do experimento em b). 70

Figura 4-6. Linha XTMS para realização dos ensaios de aquecimento com difração de raio-X in-situ. 70

Figura 4-7. Modo de experimento de DRX in-situ na linha PETRA III. 71

Figura 4-8. Corpo de prova de tração tipo gravata. 74

Figura 4-9. Corpo de prova de CTOD. 75

Figura 5-1. Lote de fabricação via SLM do material maraging 18Ni utilizado neste estudo. Fonte: próprio autor. 75

Figura 5-2. Curvas de dilatométrica de materiais como-fabricado (CF) e solubilizado. As curvas mostram que há uma divergência entre as condições. Em a) curva de aquecimento lento (0,167 °C/s) das amostras como-fabricada e solubilizada; em b) curva com taxas de aquecimento diferentes somente na condição como-fabricada, submetida a taxas de 0,167 e 5 °C/s; em c) conversão da curva de dilatométrica para

quantificação de fase, mostrando a evolução do teor de austenita até 900 °C.	77
Figura 5-3. Experimento de DRX in-situ de reversão austenítica na linha XTMS para as temperaturas de 530, 570, 610, 650 e 670 °C durante 30 minutos para condições como-fabricada e solubilizada.....	79
Figura 5-4. Análise de EDS da liga 18Ni fabricada por FSL para estudo do presente trabalho mostrando em: a) mapa composicional de Ni; b) mapa de Fe.....	82
Figura 5-5. Mapas de EDS em aço maraging fabricado por FSL em 2 condições distintas: a) microestrutura de como-fabricada por FSL com potência de 230 W e velocidade de 1,67 m/s; b) microestrutura de amostra fabricada por FSL, seguida de austenitização completa para solubilização, a 1000 °C durante 1 hora, com posterior resfriamento em água para têmpera da liga. Regiões brancas periféricas do crescimento celular mostrando nos mapas de EDS maior concentração de soluto como Ni, Co e Mo (TAKATA et al., 2023). Resquícios de segregação permanecem de forma suave na condição solubilizada.	83
Figura 5-6. Análise de EBSD na liga 18Ni como-fabricada submetida a tratamento térmico cíclico. A imagem mostra resultado de IPF, mapa de banda de contraste e mapa de fase para as condições de 1 ciclo (a-c) e 6 ciclos (d-f) a 710 °C/1 min.....	87
Figura 5-7. Evolução da reversão austenítica. De a)-c) liga 18Ni produzida por FSL submetida a solubilização a 815 °C/30 min adaptado de (CASATI et al., 2016). Em a) imagem de microscopia ótica após solubilização; b) mapa IPF resultante da análise de EBSD, juntamente com c) mapa de fases, mostrando em rosa a fase austenítica. Austenita reversa numa liga solubilizada majoritariamente tem sua formação em contornos de bloco martensítico. De d)-f) liga fundida contendo Mn (Fe-0.28C-6.22Mn-1.57Si) mostrando reversão austenítica progressiva ao longo de tratamentos térmicos de d) 500 °C; e) 670 °C; f) 670 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/s (YANG; WU; YI, 2019).	88
Figura 5-8. Condição como-fabricada mostrando as trilhas da poça de fusão. Vista superior (direção de fabricação) nas imagens a), b) e c); Vista transversal (direção perpendicular a de fabricação) em d), e) e f). Tamanho de camada de aproximadamente 50 µm. Feixe do laser incidente de aproximadamente 100 µm.	90
Figura 5-9. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da condição como-fabricado mostrando o padrão de formação de células e colunas.	91
Figura 5-10. Padrão de formação de microestrutura oriunda do processo de FSL. Adaptado de (BAI et al., 2022).	92
Figura 5-11. EDS realizado na microestrutura da amostra 18Ni em condição como-	

fabricada, revelando a presença e formação de óxido de titânio oriundos do processamento.....92

Figura 5-12. Condição como-fabricado mostrando as trilhas da poça de fusão e detalhes de limites com MEV, EDS e EBSD. Imagens em a), b) e c) são MEVs detalhando a microestrutura. Figuras de polo inversas das imagens f) e g) referentes a imagem c). Figura g) representa a simulação do grão parental austenítico prévio de f)..... 93

Figura 5-13. Morfologia de crescimento de cristal em função da concentração (C_0), gradiente térmico (G) e velocidade de solidificação (V). Adaptado de (Birmingham et al., 2020)..... 95

Figura 5-14. Análises da evolução microestrutural de amostra como-fabricados por FSL: (a) as morfologias características das seções transversais horizontais (perpendicular à direção de fabricação) e verticais (paralelo à direção de fabricação); (b) esquema ilustrativo do aporte térmico Q_s na amostra, e o fluxo de calor, ou seja, sentido da extração de calor para solidificação gerando cristais celulares e cristais aciculares alongados; (c) as análises esquemáticas e do mecanismo de formação das microestruturas na poça de fusão. (TAN et al., 2017). 95

Figura 5-15. Micrografias eletrônica de varredura de amostras como-fabricada tratadas posteriormente de forma isotérmica a: a) 610 °C/10 min; b) 610 °C/30 min; c) 650 °C/10 min..... 96

Figura 5-16. Reversão de austenita resolvida no tempo de DRX in-situ de 18Ni a 710 °C/1 min x 6 vezes de ciclo rápido. Em a) imagem de difração 2D dos anéis de Debye-Scherrer; b) detalhes dos anéis de difração da martensita; c) detalhes dos anéis de difração da austenita; d) análises de fração de fase de austenita, dilatométrica e variação de temperatura durante o tratamento de ciclagem com uma área ampliada detalhada do terceiro pico. 98

Figura 5-17. MEV realizado nas amostras tratadas: a) 710 °C/1 min x1; b) 710 °C/1 min x2; c) 710 °C/1 min x3; d) 710 °C/1 min x6. 99

Figura 5-18. Imagens de figura de polo inversa (IPF) resultantes da análise de EBSD de alta resolução mostrando colorida a fase austenítica dentro da microestrutura e sua evolução progressiva com ciclos de 710 °C/1 min. Em a) 1 ciclo de 710 °C por 1 min; b) 2 ciclos de 710 °C por 1 min; c) 6 ciclos de 710 °C por 1 min..... 99

Figura 5-19. Imagens de IPF e de fase mostrando a evolução da reversão da austenita em tratamento térmico cíclico a 710 °C/1 min. As imagens revelam os pontos iniciais preferencias de reversão da austenita, seguidos de seu crescimento e domínio

sobre a matriz do aço. Tendência final de globulização da martensita. Em a)-b) 1 ciclo; c)-d) 2 ciclos; e)-f) 3 ciclos; g)-h) 6 ciclos. 101

Figura 5-20. Comparação entre 1 ciclo e 6 ciclos em relação ao parâmetro de área de grão e razão de aspecto da fase austenita (alongamento de grão). Em a-b) condição de 1 ciclo a 710 °C/1 min; em c-d) condição de 6 ciclos a 710 °C/1 min. Resultados mostram que para 1 ciclo, há uma menor razão de aspecto, ou seja, grãos menos alongados do que depois de 6 ciclos, devido ao aumento da austenita e consumo dos grãos menores martensíticos. Ademais, ciclagem até 6x causa um aumento de grão em comparação com 1 ciclo apenas. 102

Figura 5-21. Evolução da reversão de austenita ao longo de um tratamento isotérmico. Fase vermelha: martensita; fase verde: austenita. Setas e linhas azuis indicam o fundo do contorno da poça de fusão. Resultado mostra correlação da nucleação e crescimento com a estrutura celular/colunar oriunda da FSL. Em a) IPF 610 °C/5 min; b) mapa de fase correspondente de (a); c) mapa de fase 610 °C/10 min; d) mapa de fase 610 °C/30 min. 104

Figura 5-22. Esquema ilustrativo do mecanismo proposto para solidificação da amostra fabricada por MA-FSL. Inicialmente tem-se a formação das células de solidificação, que originam posteriormente os grãos de austenita, que englobam diversas células. Dentro do grão prévio da austenita se forma então a subdivisão da martensita em pacotes, blocos e ripas. 106

Figura 5-23. Esquema ilustrativo do mecanismo proposto para reversão da austenita para uma liga produzida via MA-FSL de leito de pó. A fase rosa indica a martensita e a fase azul, austenita. Com aquecimento, os solutos rejeitados nos contornos celulares sofrem a reversão austenítica, atuando como pontos de nucleação rápida, crescendo e dominando a estrutura. Ao se resfriar, tem-se uma combinação de austenita com martensita em temperatura ambiente. 106

Figura 5-24. Mecanismo de reversão esquemático proposto comparando uma liga MA (microestrutura superior) com a liga solubilizada (microestrutura inferior). 107

Figura 5-25. Testes de tração realizados nas condições de tratamento isotérmicos. 109

Figura 5-26. Resultado de DRX perto e longe da região de ruptura da amostra de tração. 109

Figura 5-27. Testes de tração realizados nas condições de tratamento cíclico de 710 °C. 111

Figura 5-28. Resultado dos ensaios de dureza Vickers nas amostras de 18Ni tratadas em ciclos curtos de 710 °C e isotérmicos de 610 e 650 °C. Também é mostrado o resultado de dureza da condição inicial como-fabricado para efeitos comparativos. 111

Figura 5-29. Taxa de encruamento das amostras submetidas a ciclos a 710 °C. 112

Figura 5-30. Resultado do ensaio de CTOD juntamente com os cálculos de K_{Ic} , Integral J a partir dos resultados de CTOD, e suas superfícies de fratura. Em a) resultado no gráfico; superfície de fratura b) 480 °C/3 h; c) 610 °C/30 min; d) 650 °C/30 min; e) 670 °C/30 min. 113

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1. Designação das ligas <i>maraging</i> , de acordo com a Inço, com composição química aproximada. Resistência máxima à tração em MPa e % em peso dos elementos químicos. (SHA; GUO, 2009).....	30
Tabela 3-2. Precipitados intermetálicos formados nos aços <i>maraging</i> (Fe-Ni-Co-Mo-Ti) (MOSHKA et al., 2015; TEWARI et al., 2000).	43
Tabela 4-1. Composição química de acordo com a norma MIL-S-46850D para <i>maraging</i> 300.	62
Tabela 4-2. Tratamentos térmicos realizados.	66
Tabela 5-1. Composição química medida e norma MIL-S-46850D para <i>maraging</i> 300.	76

LISTA DE SIGLAS

CF – Como-fabricado

DRX – Difração de Raio-X

EBSD – *Electron backscatter diffraction*

EDS – Energia dispersiva de raios-X

FSL – Fusão Seletiva a Laser

MA – Manufatura Aditiva

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MO – Microscopia ótica

SLM – *Selective laser melting*

TRIP – Plasticidade Induzida por Transformação

1. Introdução

A manufatura aditiva (MA) é uma técnica de fabricação na qual componentes são projetados através de programas de modelagem computacional em 3 dimensões (3D), como CAD, e fabricados tridimensionalmente por camadas de material que são depositadas sucessivamente. A MA tem ganhado força em diferentes setores industriais, como o automotivo, aeroespacial, médico e de bens de consumo. O aço *maraging* tem sido uma liga alvo no estudo de MA devido ao baixíssimo teor de carbono, o que confere características necessárias para o processamento por MA, como estabilidade dimensional, geométrica e ausência de trincas a quente.

O recente avanço na MA se baseou no estudo de ligas de maraging e de titânio produzidas por técnicas como Fusão Seletiva a Laser (FSL) para seu desenvolvimento. Em diversos casos reportados na literatura fora observada perda da ductilidade e tenacidade acompanhada de um aumento da resistência mecânica, ou seja, as ligas maraging produzidas por MA podem ter sua resistência mecânica aumentada em comparação a uma rota convencional de fabricação (CASATI et al., 2016; KEMPEN et al., 2011; SURYAWANSHI; PRASHANTH; RAMAMURTY, 2017a), sendo que o motivo da queda de ductilidade e tenacidade ainda não são bem conhecidos. Em casos que a resistência mecânica dos metais fabricados via MA é superior às rotas convencionais, busca-se otimizar as propriedades mecânicas finais como um todo, com a aplicação de tratamentos térmicos posteriores que promovam nenhum ou pouca redução da resistência e consigam elevar a ductilidade e tenacidade.

Desta forma, o efeito TRIP (plasticidade induzida por transformação) pode ser um mecanismo útil, uma vez que durante o processo de deformação plástica sob temperatura ambiente ocorre a transformação limitada e contínua da austenita para martensita. Esta transformação causa expansão volumétrica, melhor acomodando a deformação aplicada externamente, causando um pequeno alívio de tensão da estrutura interna do material, além de conferir um ganho de resistência mecânica devido a troca de uma fase menos resistente para outra mais resistente. Essa combinação de fatores causa, em um determinado e limitado grau, aumento do alongamento e resistência do aço. Além disso, a tenacidade na microestrutura inicial se torna maior por possuir ilhas de austenita metaestável que promovem maior capacidade plástica do aço. Muitos estudos já reportaram que um dos causadores do efeito TRIP é a formação de austenita e sua estabilização na temperatura de trabalho (ESCOBAR et al., 2017; RAABE et al., 2009a; WANG et al., 2014). Essa transformação pode ser nucleada em locais prévios como

defeitos cristalográficos, por exemplo, as discordâncias e contornos de grão, bem como na interface da austenita retida (Dmitrieva et al., 2011; Raabe et al., 2009). A austenita retida é uma fase oriunda da têmpera do aço, como produto final de uma transformação incompleta devido à limitação volumétrica que impede a expansão da austenita para martensita, geralmente à temperatura ambiente. A austenita reversa se forma em altas temperaturas, onde a martensita se transforma novamente em austenita. Em geral, a austenita reversa aparece em tratamentos térmicos intercríticos onde há difusão de elementos austenitizantes para dentro da fase austenítica, que pode ser na temperatura de envelhecimento do aço maraging ou mesmo em temperaturas mais elevadas (SUKHIKH; DEMENT'EV; MAKHNEVA, 2018; SUKHIKH; MAKHNEVA; DEMENT'EV, 2019), ou ainda se forma inicialmente induzida por cisalhamento, e depois é enriquecida por difusão com elementos austenitizantes. Sua estabilidade em temperatura ambiente será proporcional à segregação e quantidade de enriquecimento por elementos de afinidade com a austenita.

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, resultando no efeito TRIP (ESCOBAR et al., 2017; WANG et al., 2015a, 2016, 2014). Uma vez que a rota de fabricação por FSL promove muitos contornos de grão devido ao alto refinamento microestrutural, resultante da velocidade de resfriamento inerente à tecnologia, bem como alta densidade de defeitos cristalográficos como discordâncias, a microestrutura como-fabricada difere significativamente de uma microestrutura produzida por rota convencional ou solubilizada. Até onde foi possível investigar, não há na literatura uma comparação de cinética e potencial de transformação de fase de martensita para austenita de ligas 18Ni, o que pode ser um grande potencial de avaliação para ganhos de ductilidade e tenacidade por meio da reversão de austenita a partir dos defeitos cristalográficos previamente descritos.

Assim sendo, este trabalho propôs o estudo de reversão austenítica comparando amostras como-fabricadas por FSL e solubilizadas de modo a verificar a diferença na cinética de transformação de fase. Também se utilizou ensaios mecânicos de tração e tenacidade à fratura para avaliar a capacidade de tenacificação e ductilização por transformação induzida em aço maraging 18Ni fabricado por FSL. OS resultados mostraram que há uma diferença significativa de cinética e morfologia de transformação, bem como ganhos de tenacidade final do material submetido a tratamentos de reversão austenítica.

2. Objetivos e Metas

O objetivo geral deste trabalho foi descrever o processo de reversão da austenita numa liga maraging 18Ni produzida por MA e seus impactos nas propriedades mecânicas e características microestruturais, tendo como objetivos específicos os seguintes:

- a) Avaliar se o tratamento prévio de solubilização tem efeito no processo de reversão da austenita
- b) Elucidar o mecanismo de nucleação e crescimento na transformação de fase martensita-austenita de uma liga fabricada por MA
- c) Quantificar, com ensaios mecânicos, o aumento de ductilidade e tenacidade do aço por meio de transformação plástica induzida por deformação (efeito TRIP) devido ao aumento de austenita reversa.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Aços Maraging

Os aços maraging possuem como base o sistema ferro-níquel em sua composição química. As ligas do sistema Fe-Ni são de uso do homem desde antes do descobrimento do próprio níquel como elemento químico (por volta de 1750), e antes do surgimento dos aços comerciais com níquel em sua composição (os quais surgiram por volta de 1890). Existem evidências arqueológicas de que a liga ferro-níquel já era utilizada pelos nossos ancestrais para fabricação de armas e ferramentas (DA FONSECA et al., 2021). Várias composições dentro do sistema Fe-Ni foram elaboradas para fornecer diferentes níveis de resistência mecânica, as quais deram origem posteriormente aos aços maraging. As composições mais comuns dos aços maraging foram desenvolvidas pela International Nickel Ltd. (Inco), os quais começaram a surgir comercialmente por volta do ano de 1959. Inicialmente, sua nomenclatura se referia à resistência à tração em ksi, no estado envelhecido do aço, juntamente com o teor de níquel (SHA; GUO, 2009). A Tabela 3.1 resume as composições tradicionais fornecidas pela Inco.

Tabela 3-1. Designação das ligas *maraging*, de acordo com a Inço, com composição química aproximada. Resistência máxima à tração em MPa e % em peso dos elementos químicos. (SHA; GUO, 2009).

Designação	Ni	Mo	Co	Ti	Al	σ_{MAX}
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

Nos anos de 1970, iniciaram-se novos estudos nas ligas maraging sem adição de cobalto. Isso ocorreu devido à queda de disponibilidade deste elemento químico, e seu consequente aumento de preço, sendo já de antemão um elemento caro. Porém, as novas ligas possuíam propriedades mecânicas inferiores, o que levou à adição de novos elementos e na variedade de composição química na busca da formação de outros

precipitados, de forma a melhorar as propriedades mecânicas (SHA; GUO, 2009).

No campo dos aços, os aços maraging são caros, cuja produção pode representar apenas uma parte muito pequena em comparação com a produção mundial total de aços. Seu preço é mais elevado em comparação aos aços altamente ligados que contêm mais de 20% em massa de elementos de liga, como, por exemplo, os aços inoxidáveis. Enquanto o preço comercial de uma chapa aço inoxidável austenítico 316 chega a 3,05 US\$/kg, o preço de uma chapa de aço maraging 18Ni (300) chega a 49,77 US\$/kg (“Maraging Steel Plate-Maraging Steel Plate Manufacturers, Suppliers and Exporters on Alibaba.com Steel Sheets (Old)”, [s.d.]). Essa alta precificação é devida à exigência de matérias primas de custo mais elevado (principalmente níquel, cobalto e molibdênio), e a processos tecnológicos específicos para confecção do aço. Um exemplo de exigência específica é a restrição e controle do baixo teor de carbono, fósforo e enxofre especificados para o produto. Geralmente a fabricação do aço maraging consiste em 2 processos de fusão importantes: A primeira fusão é realizada em forno de indução a vácuo (*vacuum induction melting* – VIM), seguida de refusão a arco sob vácuo (*vacuum arc melting* – VAR) (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990). Para ligas mais refinadas, utiliza-se uma terceira fusão, a técnica de refusão em forno de escória eletro condutora posteriormente às 2 fusões anteriores (*electroslag remelting* – ESR) (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990). A utilização de tais processos tem como objetivo manter uma composição química que minimize a presença de elementos residuais, tais como carbono, manganês e enxofre, bem como de gases H₂, N₂ e O₂ (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990). Dos elementos residuais mencionados, o carbono e o enxofre são os mais prejudiciais, pois tendem a formar carbonetos, sulfetos, carbonitretos e carbosulfetos que fragilizam o aço maraging (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

Aços *maraging* são conhecidos por terem uma alta dureza sem perder 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” (envelhecimento), que é o processamento térmico típico utilizado para esta liga (ASM, 1991). Aços carbono comuns são usualmente endurecidos pela austenitização da ferrita e sua subsequente transformação em bainita ou martensita, podendo haver precipitação de carbeto, nitreto ou outros intermetálicos (ASM, 1991). O aço *maraging* possui tipicamente uma matriz martensítica que devido ao

baixíssimo teor de carbono lhe confere tenacidade e ductilidade. A presença do 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 3-1 mostra a boa combinação de tenacidade à fratura e resistência mecânica dos aços *maraging* em relação a outras ligas ferrosas.

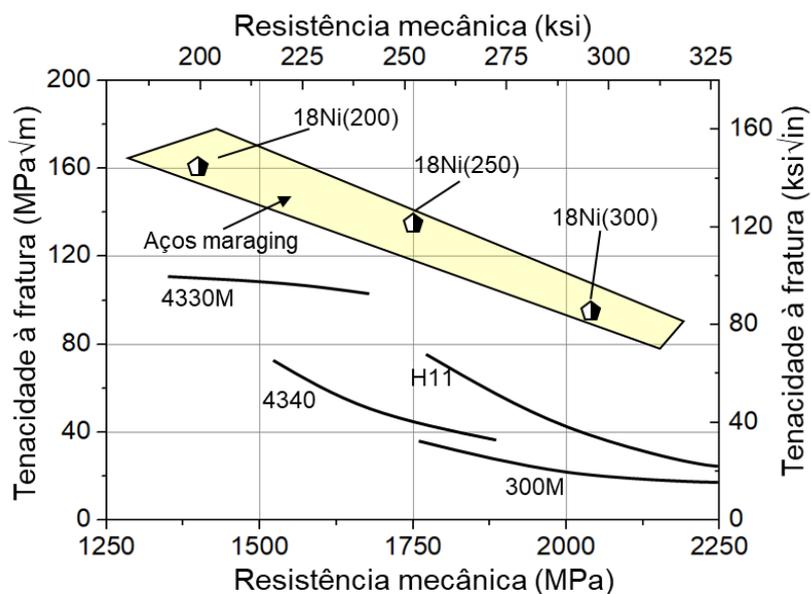


Figura 3-1. Gráfico de tenacidade à fratura e resistência mecânica da classe *Maraging* em comparação a outros ferrosos. Adaptado de J.C. Hamaker and A.M. Bayer, *Cobalt*, No. 38, 1968, p 3.

Aços *maraging* sofrem transformação martensítica mesmo com têmpera moderada e lenta (DECKER; EASH; GOLDMAN, 1962). A transformação martensítica de aços *maraging* pode ser descrita, do ponto de vista prático, como insensível à taxa de resfriamento, apresentando uma estrutura não tetragonal, mas sim cúbica de corpo centrado (DECKER; EASH; GOLDMAN, 1962).

O surgimento do aço *maraging* se deu com estudos de ligas no 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 intitulados 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 da martensita (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

A proposta para utilização do *maraging* em 1959 era para chapas de casco de submarinos. Porém, o aço não foi qualificado devido à insuficiente tenacidade à fratura (DECKER, 1979). Na mesma época o setor aeroespacial estava em ascendência, procurando metais com uma boa relação peso-resistência, dando ao aço *maraging* uma de 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).

No seu surgimento, o aço *maraging* possuía aplicações para área ferramental, de moldes, de eixos, e peças 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, além de boa usinabilidade no estado solubilizado (DECKER, 1979). O aço *maraging* veio a ter também aplicações na área militar e nuclear, na construção de centrífugas de enriquecimento de urânio (DECKER; FLOREEN; WILSON, 1988).

Atualmente, o aço *maraging* vem sendo muito utilizado na MA por FSL devido à sua composição química e estabilidade dimensional. A FSL consiste na fusão total ou parcial de uma superfície na forma 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, sendo necessário um baixo teor de carbono como requisito para a processabilidade de uma liga ferrosa via MA. Assim sendo, o aço *maraging* tem sido alvo de estudos e uso na FSL por possuir um teor de carbono abaixo de 0,03 % e boa estabilidade dimensional a quente (MARQUES et al., 2015; ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

3.2. Metalurgia Física dos Aços Maraging

A boa resistência e a excelente tenacidade dos aços maraging são alcançadas pelo envelhecimento de uma estrutura martensítica com baixo carbono. Com o envelhecimento da estrutura martensítica objetiva-se uma distribuição uniforme de precipitados intermetálicos que promova um endurecimento significativo da matriz martensítica (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

As transformações de fase nesses aços são geralmente explicadas com base nos diagramas de fase metaestável e de equilíbrio de ligas Fe-Ni. (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990). A Figura 3-2 mostra o diagrama de transformação da austenita durante o resfriamento para martensita e a reversão da martensita para austenita (comumente chamado de reversão da austenita) quando submetida ao aquecimento (FLOREEN, 1969; ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

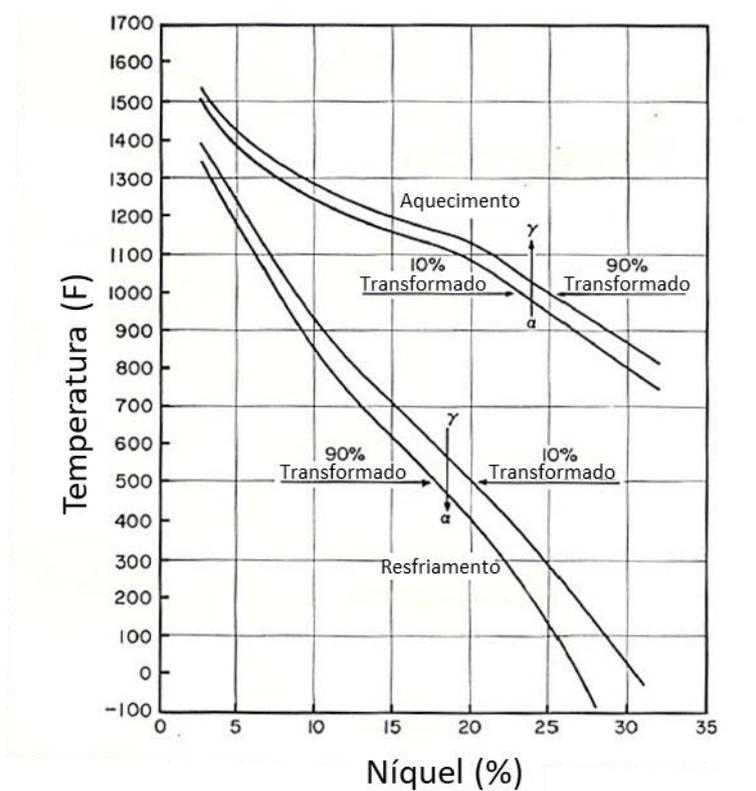


Figura 3-2. Diagrama de transformação Fe-Ni fora do equilíbrio (metaestável) (FLOREEN; DECKER, 1962).

A cinética de reação de precipitação que causa o endurecimento dos aços maraging ocorre antes do início da reversão da austenita, que produz austenita e ferrita (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990). Os aços maraging também exibem uma histerese térmica nas transformações de fase, ou seja, uma diferença entre a temperatura de término

da reversão da austenita e a temperatura de início da transformação martensítica com a repetição de ciclos de aquecimento e resfriamento (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

3.3. Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos e mecânicos têm um papel central nas propriedades mecânicas dos aços maraging. Neste tópico, apenas os tratamentos térmicos serão abordados. Os principais tratamentos térmicos realizados nesses aços são a solubilização e o envelhecimento, que podem ser complementados por etapas de conformação no campo da martensita ou da austenita (DECKER; FLOREEN; WILSON, 1988). A temperatura inicial de solubilização 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). 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 por 25 mm de espessura) (ASM, 1991). O tratamento de solubilização que segue os ciclos de homogeneização e super-envelhecimento é similar ao de produtos forjados. O tempo e a temperatura para solubilização causam um efeito nas propriedades finais da liga já envelhecida. No que tange à temperatura de solubilização, 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 por aumento de grão e pequenas alterações no alongamento do componente.

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 final 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). A literatura descreve uma transformação parcial, sempre havendo uma retenção pequena de austenita, mesmo em rápidos resfriamentos, o que causa um deslocamento da curva de dilatométrica durante a ciclagem, como mostrado na Figura 3-3.

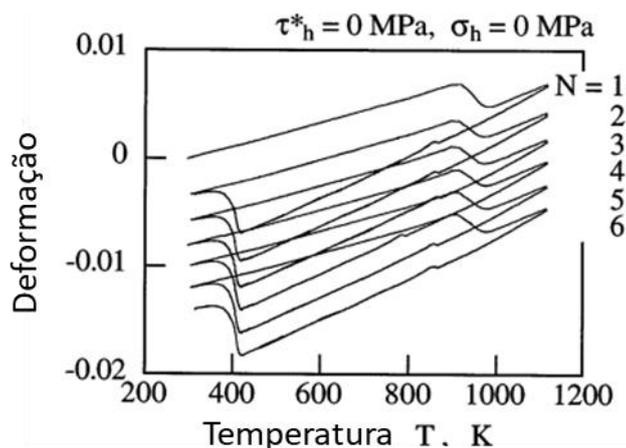


Figura 3-3. Curva de dilatométrica em função da temperatura num tratamento térmico cíclico de 6 ciclos de um aço *maraging*.

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. 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 aços *maraging* de classe 200, 250 e 300, sendo mantidos de 3 a 8 h nesta temperatura. Isto porque a 480 °C ocorre o pico de resistência mecânica da liga, como mostra a Figura 3-4. Para a classe 18 Ni *maraging* 350, o tratamento geralmente tem duração de 6 a 12 h a 480 °C (ASM, 1991).

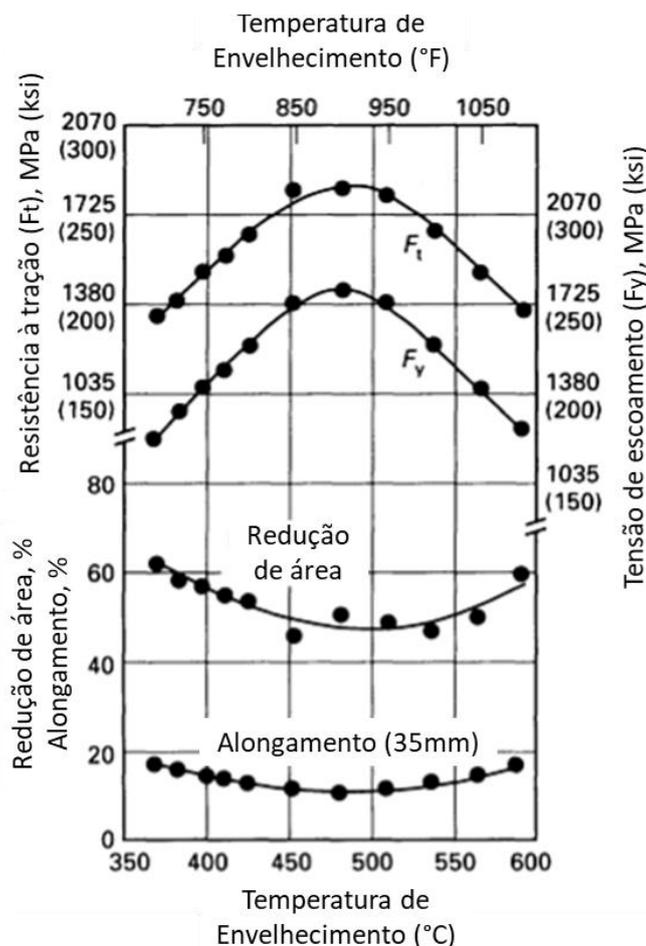


Figura 3-4. Efeito da temperatura de envelhecimento nas propriedades mecânicas de resistência à tração, tensão de escoamento, redução da área transversal e alongamento da liga 18 Ni *maraging* 250, fundido a vácuo. Tratamento térmico: solubilização a 815 °C (1500 °F) por 1 h, resfriamento a ar e envelhecimento na temperatura indicada durante 6 h. Pico de resistência mecânica em aproximadamente 480 °C. Adaptado de (ASM, 1991).

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 Fe_2Mo , Fe_7Mo_6 , Ni_3Ti , Ni_3Mo , entre outros (MOSHKA et al., 2015). Em relação, por exemplo, aos precipitados compostos com níquel formados nos aços *maraging* durante o envelhecimento, a formação destes ocorre principalmente nas regiões ricas em níquel que foram formadas 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. A Figura 3-5 mostra a imagem feita por microscopia de transmissão de uma liga *maraging* 2000 MPa sem adição de cobalto envelhecida a 540 °C por 3 horas, revelando os precipitados classificados como Ni_3Ti .

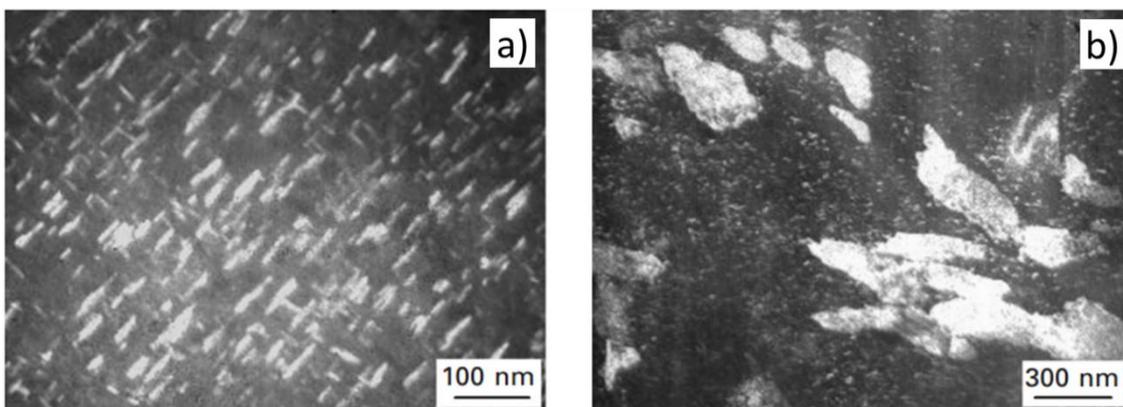


Figura 3-5. Microestrutura típica do aço *maraging* 2000 MPa sem adição de cobalto, envelhecido a 540 °C durante 3 h. (a) Imagem de campo escuro mostrando precipitados de Ni_3Ti ; (b) imagem de campo escuro mostrando a presença de austenita reversa entre e dentro das ripas de martensita (SHA; GUO, 2009).

3.4. Transformação martensítica

A microestrutura destes aços, após o tratamento de solubilização e antes do tratamento de precipitação, é caracterizada habitualmente pela martensita em ripas com

estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), com alta densidade de discordâncias e praticamente isenta de maclas (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990). Durante o resfriamento, após o tratamento térmico de solubilização, a austenita (CFC) transforma-se em uma estrutura martensítica de corpo centrado (CCC) por meio de uma transformação de fase não-difusional insensível ao tempo, sem nucleação e crescimento, e sem a decomposição para as fases de equilíbrio (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990). Esta transformação não ocorre até que seja atingida a temperatura de início de formação da martensita (M_s). Dessa maneira, a temperatura M_f deve ser alta para que se obtenha uma estrutura totalmente martensítica à temperatura ambiente (DECKER; FLOREEN; WILSON, 1988). O tipo de fase formada em ligas ferro-níquel depende da quantidade de níquel. A ferrita equiaxial (oriunda de nucleação e crescimento) é formada para teores de níquel entre 0 e 6% em massa. A estrutura totalmente martensítica em ripas ocorre em teores de níquel na faixa de 10 e 26% em massa. Teores maiores que 26% de níquel propiciam a formação de martensita lenticular (martensita maclada) (SERVANT; LACOMBE, 1977). Geralmente, a martensita na forma de ripas é preferível em aços maraging, pois após o envelhecimento esta estrutura tem maior tenacidade do que a martensita maclada. Um desenho esquemático da microestrutura da martensita em ripas é apresentado na Figura 3-6 (TAMURA; TSUZAKI; MAKI, 1982).

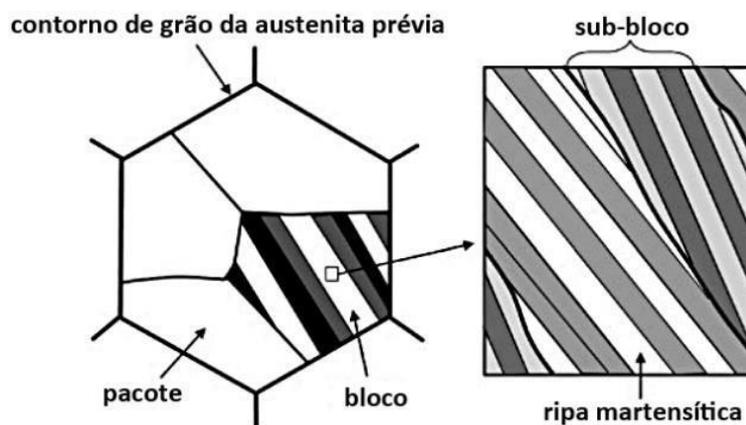


Figura 3-6. Microestrutura típica da martensita em ripas (TAMURA; TSUZAKI; MAKI, 1982).

Como pode ser observado, a microestrutura da martensita em ripas consiste em diversos pacotes dentro de cada grão da austenita primária e numerosos blocos dentro de cada pacote. Os pacotes são a microestrutura predominante da martensita em ripas. Já a estrutura dos blocos aparece como áreas discretas dentro de cada pacote. A estrutura de

cada bloco da martensita em ripas consiste de uma série de ripas finas e paralelas. Estas ripas da martensita são caracterizadas por uma alta densidade de discordâncias emaranhadas (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990; TAMURA; TSUZAKI; MAKI, 1982). A relação de orientação entre as ripas de martensita e a austenita primária foi identificada como do tipo Kurdjumov-Sachs: $(111) // (011)$, $[110] // [111]$ (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990). A microestrutura da martensita em ripas analisada por EBSD, como mostra a Figura 3-7, apresentou regiões alongadas e arrançadas na forma de pacotes, como já foi ilustrado anteriormente na Figura 3-6. Além disso, cada bloco da martensita em ripas formada pode apresentar ou não orientações ligeiramente diferentes entre as ripas, indicada pelas variações de cor e contraste quando há divergência de orientação, como mostra a Figura 3-7.

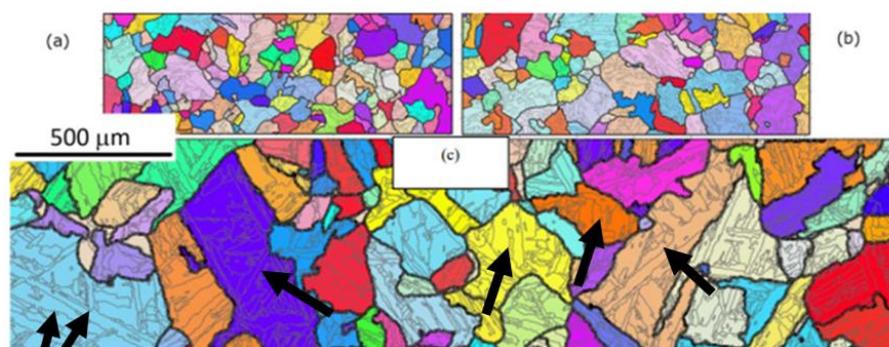


Figura 3-7. Formação de pacotes e blocos de martensita apontados pelas setas pretas. Ademais, a imagem mostra blocos com formação de ripas de diferentes orientações (SIMM et al., 2017).

Além dessas características, a alta densidade e a distribuição uniforme de discordâncias dentro das ripas da martensita promovem um aumento cinético na resposta ao tratamento térmico de envelhecimento devido ao grande número de locais preferenciais para a nucleação de compostos intermetálicos (FLOREEN, 1969). A taxa de difusão de soluto também é aumentada pela difusão ao longo das discordâncias, pois elas proveem caminhos preferenciais em relação à difusão por meio da rede cristalina (VASUDEVAN; KIM; WAYMAN, 1990). Sabe-se que, em aços, a morfologia da martensita é dependente da temperatura M_s . Altas temperaturas M_s favorecem a formação da martensita em ripas (*lath-martensite*), enquanto baixas temperaturas M_s induzem a formação da martensita maclada ou lenticular (*twinned martensite*). Dessa forma, a adição de elementos nos aços maraging que diminuem a temperatura M_s (como níquel, titânio e molibdênio) deve ser cuidadosa, pois favorece a formação de martensita maclada. Por outro lado, esses mesmos elementos são responsáveis pelos mecanismos de

envelhecimento (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990).

3.5. Precipitação de compostos intermetálicos

A precipitação nos aços maraging é uma transformação de fase complexa, uma vez que diversas fases são formadas durante o envelhecimento da martensita, tais como X, S, ω , μ , Fe_2Mo , $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Mo})$ e Ni_3Mo (FLOREEN, 1969; SHA; CEREZO; SMITH, 1993; TEWARI et al., 2000). Sabe-se que nos estágios iniciais de envelhecimento entre 400 e 450 °C são formadas as fases X, S, ω , μ ; enquanto em temperaturas em torno de 500 °C e em tempos prolongados de envelhecimento são formadas as fases Ni_3Ti , Ni_3Mo , Fe_2Mo , Fe_7Mo_6 e Ni_3Mo (FLOREEN, 1969; MOSHKA et al., 2015; SHA; CEREZO; SMITH, 1993; TEWARI et al., 2000). O objetivo é obter uma distribuição muito fina de precipitados, que propicie um limite de resistência muito elevado, como mostrado na Figura 3-8 (ROHRBACH; SCHMIDT, 1990; SHA; GUO, 2009; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993).

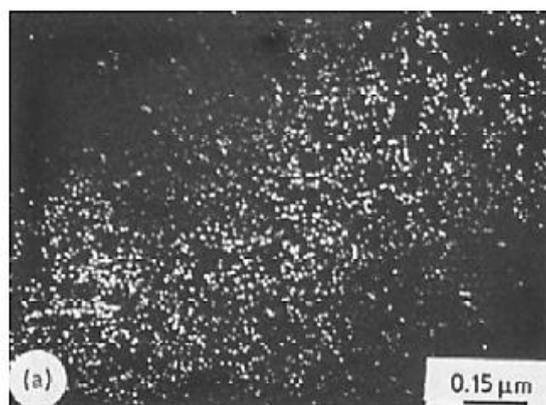


Figura 3-8. Micrografia em campo escuro mostrando a fase ω observada por Lecomte e coautores na liga Fe-18,5Ni-8,9Co-4,8Mo após tratamento a 420 °C por 48 horas (LECOMTE; SERVANT; CIZERON, 1985)

Foi observado em uma micrografia por campo iônico (FIM) que duas famílias de precipitados têm morfologia esférica, como pode ser visto na Figura 3-9 (SHA; CEREZO; SMITH, 1993). A primeira família é composta de precipitados da fase ω , enquanto os pequenos precipitados indicados na Figura 3-8 são pequenos núcleos da fase μ (Fe_7Mo_6). Tewari e coautores (2000) sugeriram que, em temperaturas de envelhecimento abaixo de 450 °C, os precipitados ω são formados por meio do mecanismo de ordenamento. Enquanto para temperaturas de envelhecimento maiores que 450 °C, há a nucleação e crescimento de compostos intermetálicos do tipo A_3B .

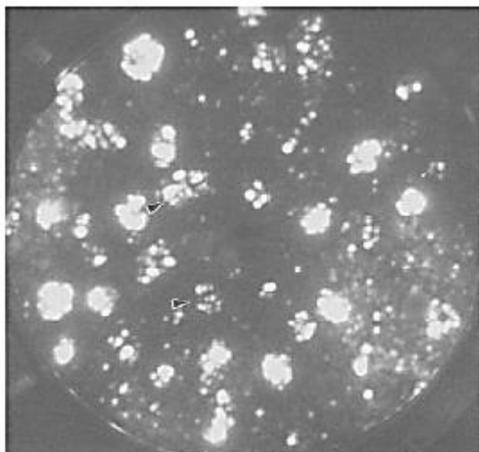


Figura 3-9. Micrografia de campo iônico de uma amostra maraging tratada a 414 °C durante 15,8 horas, mostrando a formação de 2 tipos de precipitados (SHA; CERESO; SMITH, 1993).

As discordâncias têm um papel relevante na precipitação em aços maraging. Vasudevan e coautores (1990) sugeriram que a nucleação inicial ocorre nas discordâncias, seguida por uma etapa de crescimento dos precipitados pelo mecanismo de difusão ao longo das discordâncias. Sha e coautores (1993c) também observaram que além dos pequenos precipitados isolados, estes podem se concentrar ao longo de uma linha contínua, indicando que há uma precipitação preferencial nos contornos de ripas da martensita ou nos contornos de grão da austenita primária.

Tewari e coautores (2000) resumiram os precipitados encontrados na literatura dos aços maraging, como pode ser visto na Tabela 3-2. Também foram adicionadas as relações de orientação entre a matriz martensítica e o precipitado Ni_3Mo , que foram determinadas por Moshka e coautores (2015).

Tabela 3-2. Precipitados intermetálicos formados nos aços maraging (Fe-Ni-Co-Mo-Ti) (MOSHKA et al., 2015; TEWARI et al., 2000).

Fases	Estequiometria	Estrutura cristalina	Parâmetros de rede	Relações de Orientação
μ	A_7B_6	Romboédrica	$a = 4,751 \text{ \AA}$ $\alpha = 30,38^\circ$	-
ω	A_2B	Hexagonal	$a = 3,9-4,05 \text{ \AA}$ $c = 2,39-2,48 \text{ \AA}$	$(0001)_\omega \{111\}_\alpha$ $1120_\omega 110_\alpha$
S	A_3B	Hexagonal	$a = 7,04 \text{ \AA}$ $c = 2,48 \text{ \AA}$	-
X	A_3B	Hexagonal	$a = 2,55 \text{ \AA}$ $c = 8,30 \text{ \AA}$	$(0001)_X \{111\}_\alpha$ $2110_X 110_\alpha$
Fe_2Mo	A_2B	Hexagonal	$a = 4,745 \text{ \AA}$ $c = 7,754 \text{ \AA}$	$(0001)_{Fe_2Mo} \{111\}_\alpha$ $2110_{Fe_2Mo} 110_\alpha$
Ni_3Ti	A_3B	Hexagonal	$a = 5,101 \text{ \AA}$ $c = 8,307 \text{ \AA}$	$(0001)_{Ni_3Ti} \{111\}_\alpha$ $1120_{Ni_3Ti} 110_\alpha$
Ni_3Mo	A_3B	Ortorrômbica	$a = 5,064 \text{ \AA}$ $b = 4,224 \text{ \AA}$ $c = 4,448 \text{ \AA}$	$(010)_{Ni_3Mo} \{011\}_\alpha$ $100_{Ni_3Mo} 111_\alpha$

A maioria das pesquisas indica que a formação de precipitados Ni_3Ti e Ni_3Mo ocorre durante o envelhecimento, enquanto fases mais estáveis Fe-Mo (Fe_2Mo ou Fe_7Mo_6) são formadas após um longo tempo de exposição, possuindo uma morfologia esferoidal (MOSHKA et al., 2015; SHA; CERZO; SMITH, 1993; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993).

3.6. Reversão da martensita para austenita

A reversão da martensita em austenita, comumente chamada de reversão austenítica, é um processo dependente da difusão de elementos estabilizadores da austenita em uma faixa de temperatura onde, exista, em equilíbrio, a fase austenítica. Muitas pesquisas, ao longo dos últimos 50 anos, têm estudado tratamentos de envelhecimento prolongados para causar uma reversão com 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 3-10 (PETERS; CUPP, 1966).

No entanto, como mostrado na Figura 3-10b, para ligas *maraging* com adição de cobalto e molibdênio, como, por exemplo, a classe 300, tempos prolongados de envelhecimento resultam na reverção da martensita em austenita, porém com a subsequente queda da dureza, visto que a dureza reportada por Peters e Cupp (1966) atingiu seu máximo logo no início do envelhecimento. Assim sendo, o fenômeno de super-envelhecimento favorece a obtenção de altas frações de austenita reversa, o que pode ser desinteressante por causa do engrossamento dos precipitados e redução das propriedades mecânicas. Além disso, já fora reportado o super-envelhecimento de ligas *maraging* 300 a partir de 6 h a 480 °C (ASM, 1991) evidenciando os mesmos efeitos.

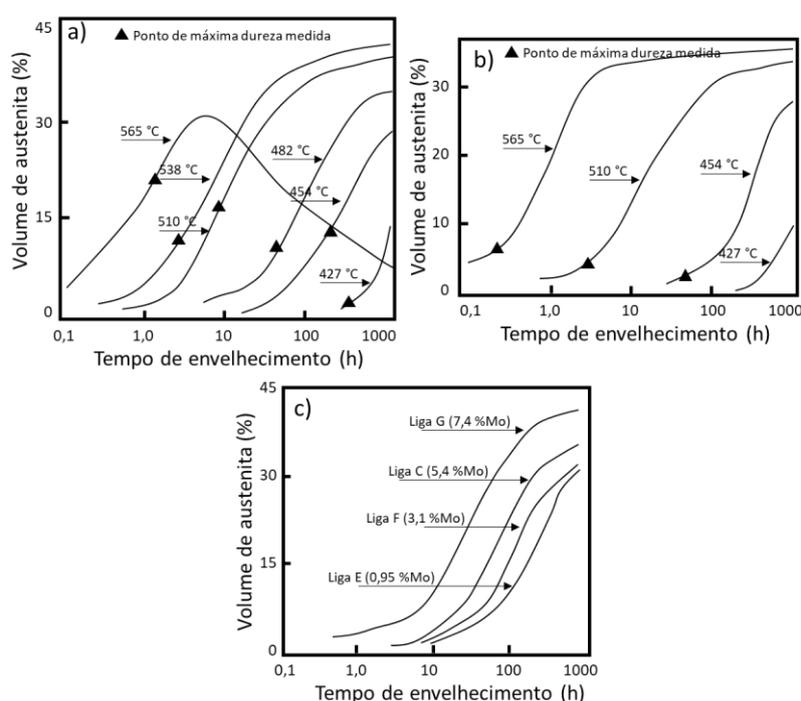


Figura 3-10. Relação de volume da fase austenita por tempo de tratamento térmico de envelhecimento em ligas *maraging* (PETERS; CUPP, 1966). Para a) reversão da martensita em austenita para diversas temperaturas da liga Fe-18Ni-5Mo; b) reversão da martensita em austenita para diversas temperaturas da liga Fe-18Ni-8Co-5Mo; c) reversão da martensita em austenita a 482 °C (900 °F) para ligas comerciais *maraging* com diferentes teores de molibdênio. Triângulo preto, quando presente, representa o ponto de maior dureza medido dentre todos os tempos de tratamento.

A estabilidade térmica da austenita reversa depende da temperatura de reversão. Entretanto, tratamentos térmicos isotérmicos próximos à temperatura A_{c1} são mais eficazes para produzir austenita revertida com alta estabilidade térmica. À medida que a temperatura de tratamento isotérmico se aproxima de A_{e3} e o tempo é prolongado, mais

austenita é formada e homogeneizada, causando uma maior distribuição e dispersão dos elementos gamagênicos, 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 reversão da austenita nos aços maraging é comumente atribuída ao enriquecimento de níquel na matriz cúbica de corpo centrado. Esse enriquecimento geralmente está associado à dissolução de precipitados do tipo Ni_3X ($X = Mo, Ti$) e à formação de compostos intermetálicos Fe-Mo durante o super-envelhecimento (Fe_7Mo_6 ou Fe_2Mo) (DECKER; FLOREEN; WILSON, 1988; LI; YIN, 1995a; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993). Diversos pesquisadores observaram que a formação da austenita e dos precipitados Fe_2Mo ocorre aproximadamente ao mesmo tempo e sugeriram que o níquel proveniente da dissolução do $Ni_3(Mo, Ti)$ seria usado para formar a austenita revertida e o molibdênio, usado para formar Fe_2Mo (FAROOQ et al., 1987; LI; YIN, 1995a). Contudo, estudos mais recentes mostraram que o precipitado Ni_3Mo é mais instável termodinamicamente que o precipitado Ni_3Ti (MOSHKA et al., 2015; SHMULEVITSH et al., 2015). Dessa forma, é mais provável que a dissolução do precipitado Ni_3Mo dê origem à austenita revertida e aos precipitados Fe-Mo simultaneamente.

A austenita reversa tem sido distinguida da austenita retida pelos seguintes aspectos:

- a) A austenita retida é oriunda de um processo de têmpera, sendo, portanto, a fração residual de austenita que não consegue se transformar em martensita devido à constrição volumétrica do material adjacente, ou seja, falta de espaço para ocorrer a expansão da martensita. Sendo ela em geral a última porção sem sofrer transformação de austenita para martensita ou ferrita, ela também acaba recebendo a rejeição de soluto de fases que nucleiam e crescem ao seu redor, muitas vezes aumentando sua temperabilidade, diminuindo assim as temperaturas de M_s e M_f .
- b) A austenita reversa possui uma composição diferente da nominal por se originar de um processo de revenimento (aquecimento entre as temperaturas Ae_1 e Ae_3 , ou seja, numa temperatura intercrítica onde haja equilíbrio da fase austenita no diagrama de fases). Desse modo, a fase austenítica é enriquecida com solutos gamagênicos, aumentando sua estabilidade térmica durante o resfriamento após o revenimento. Sendo assim, a austenita reversa é formada por meio de um aquecimento posterior à têmpera, e com elementos

gamagênicos em fração maior que a austenita retida. Sua formação e estabilização depende de um mecanismo de difusão.

Esse conceito é ilustrado na Figura 3-11 e Figura 3-12.

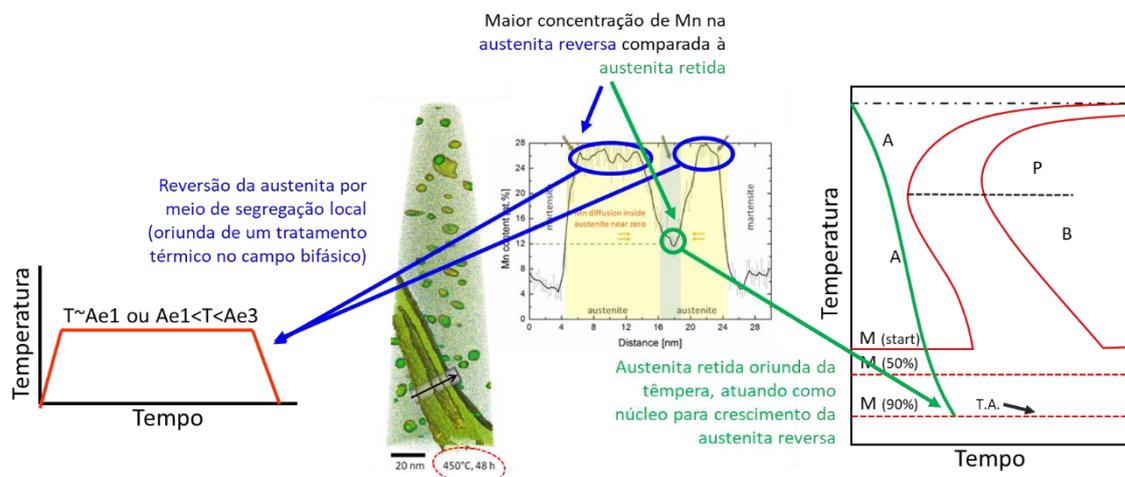


Figura 3-11. Esquema ilustrativo da formação da austenita reversa e da diferenciação entre a austenita retida e a reversa. (DMITRIEVA et al., 2011). Neste caso específico, a austenita reversa cresce e agrega elementos gamagênicos a partir da austenita retida previamente e que serve como base de crescimento.

Além da presença de precipitados grossos com tempos prolongados de envelhecimento ou temperatura mais alta, a austenita revertida, ou reversa, pode apresentar mudanças de morfologia com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento térmico (VISWANATHAN; DEY; SETHUMADHAVAN, 2005). A difusão de elementos estabilizadores de austenita em direção aos contornos das ripas de martensita, na interface entre as ripas é o principal mecanismo para a reversão e estabilização da austenita em uma matriz homogeneizada. A reversão tende, preferencialmente, a ocorrer em regiões preexistentes de micro-segregação química com altas concentrações de elementos estabilizadores de austenita em matrizes não totalmente homogeneizadas (ESCOBAR et al., 2017, 2018). Assim sendo, uma das formas de nucleação da austenita é inter-ripas (entre as ripas de martensita), a qual nucleia nos contornos das ripas, conforme mostrado na Figura 3-13. Enquanto o outro tipo de austenita, conhecida como austenita revertida intra-ripas (ou seja, com nucleação dentro das ripas de martensita), cresce dentro das ripas da martensita na forma de placas de Widmanstätten, mas contendo maclas, como mostra a Figura 3-14 (LI; YIN, 1995b; VISWANATHAN; DEY; SETHUMADHAVAN, 2005).

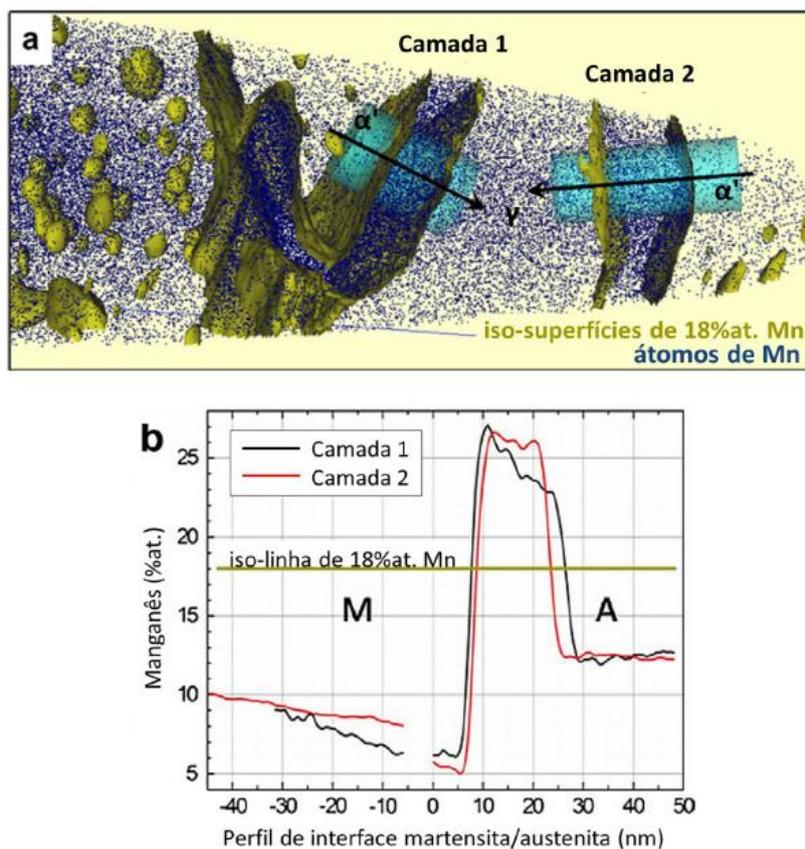


Figura 3-12. Reconstrução da ponta de tomografia por sonda atômica (APT) apresentando íons de Mn (pontos azuis) e regiões de análise composicional (feixes azuis com setas). Em amarelo, iso-superfícies de concentração de 18% at. Mn. Em b) curva de variação de percentual de Mn ao longo dos volumes cilíndricos destacados em a). (DMITRIEVA et al., 2011). Nota-se que, da direita para esquerda, há uma região destacada como A que possui uma concentração ligeiramente maior do que a região destacada como M na esquerda. A região A indica a presença de austenita retida previamente formada na microestrutura. Neste caso a austenita reversa cresce e agrega elementos enriquecedores da fase a partir da superfície da austenita retida previamente existente na microestrutura, empobrecendo a região logo à frente da interface de crescimento, que foi indicada como M.

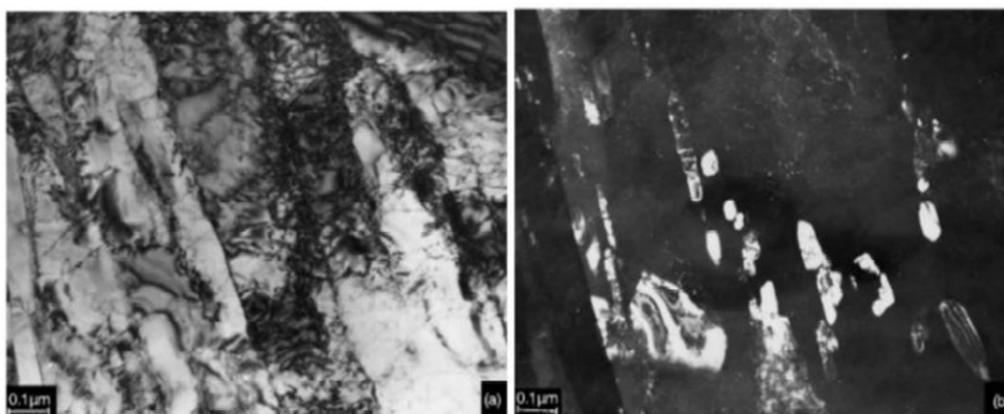


Figura 3-13. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da austenita reversa formada entre as ripas de martensita. Análise em uma amostra de maraging

350 envelhecida por 2 horas a 640 °C: a) imagem em campo claro; b) imagem em campo escuro. (VISWANATHAN; DEY; SETHUMADHAVAN, 2005).

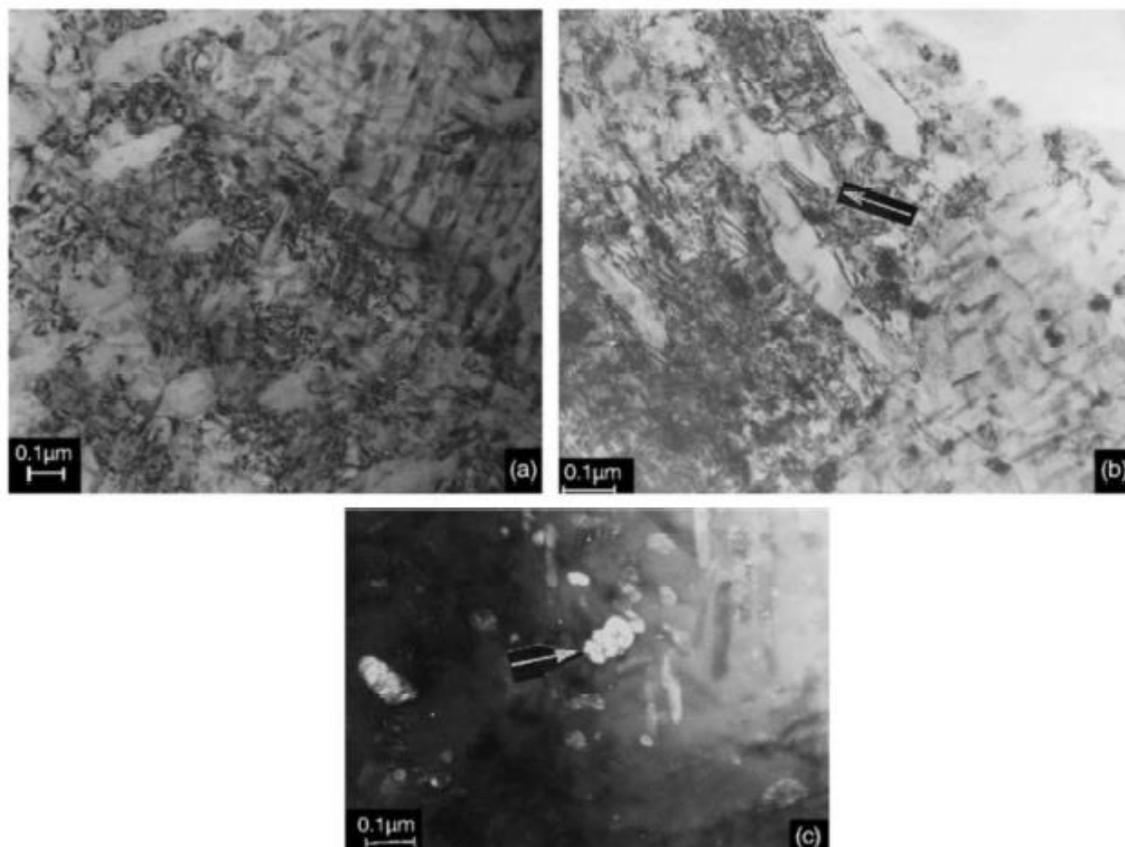


Figura 3-14. Morfologia da austenita reversa formada em uma amostra de maraging 350 super envelhecida a 640 °C/8 h: a) austenita de Widmanstätten; b) austenita recristalizada; c) austenita globular.

Na Figura 3-14 pode-se observar que diversas morfologias de austenita estão presentes em uma amostra de aço maraging 350, envelhecida a 640 °C por 8 horas. A Figura 3-14a mostra placas de austenita de Widmanstätten. Enquanto a Figura 3-14b apresenta a austenita recristalizada formada no interior das ripas de martensita, cuja formação nessa temperatura é esperada devido à temperatura de recristalização ser aproximadamente 630 °C nos aços maraging. A Figura 3-14c apresenta a austenita com morfologia globular. Li e Yin observaram também que a austenita localizada entre as ripas da martensita forma-se em temperaturas mais baixas ou tempos menores de envelhecimento, para uma mesma temperatura, em comparação à austenita formada dentro das ripas (LI; YIN, 1995b); isto devido ao fato da região de contorno de grão possuir maior energia. Assim sendo, para condições de transformação de fase de menor energia (ex. menor temperatura), é mais fácil a nucleação da fase em regiões de maior energia, como defeitos pontuais, maclas, discordâncias e contornos de grão. Outra

consequência do aumento da temperatura de tratamento é a diminuição do teor de elemento gamagênico necessário para reverter a austenita (ESCOBAR et al., 2017, 2019; LI; YIN, 1995b).

A reversão da martensita para austenita também pode envolver um movimento de cisalhamento em altas temperaturas (CARVALHO et al., 2013a; CONDE et al., 2019). Li e Yin (1995) observaram que a austenita na forma de ripas e placas possuíam maclas após tratamento térmico a 640 °C, indicando que esta reação pode ser dominada por cisalhamento, mas podendo antes ocorrer difusão ou simultaneamente cisalhamento com processo de difusão controlada (LI; YIN, 1995b). Portanto, a reversão da martensita para a austenita pode ocorrer por um processo tanto displacivo (cisalhamento) como difusivo (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009; CARVALHO et al., 2013b; KAPOOR; KUMAR; BATRA, 2003a), e tais mecanismos dependem fortemente da taxa de aquecimento e da temperatura de transformação (CARVALHO et al., 2013a; KAPOOR; KUMAR; BATRA, 2003b). 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 e que determina a fração de equilíbrio ao final do processo (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009).

As segregações composicionais para a reversão de martensita em austenita também são ditadas pela temperatura pois dependem da difusão. 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) onde se relata uma mudança na composição de 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, pois a difusão depende do tempo, e a segregação significativa de elementos estabilizadores de austenita pode ocorrer nos limites de grãos de martensita e nas

interfaces entre as ripas. Contudo que haja tempo suficiente, ocorrerá a segregação, promovendo uma matriz com regiões mais ricas em níquel, o que levará à reversão martensita-austenita (CARVALHO et al., 2013b; ESCOBAR et al., 2017; KAPOOR; KUMAR; BATRA, 2003a).

Não há um consenso acerca das relações de orientações entre a martensita e a austenita revertida nos aços maraging. Se de um lado, Li e Yin (1995) observaram apenas a relação de orientação de Kurdjumov-Sachs (K-S), tanto na austenita na forma de ripas quanto na austenita na forma de placas (austenita do tipo Widmanstätten), ou seja, relações do tipo $\{111\} // \{011\}$, $[110] // [111]$. Por outro lado, trabalhos publicados tanto por Farooque e coautores (1998), quanto por Astmon e Rosen (1981), sugeriram que as relações de orientação entre a martensita e a austenita revertida podem ser tanto do tipos Kurdjumov-Sachs (K-S) quanto Nishyama-Wassermann (N-W) (neste caso $\{011\} // \{111\}$, $[100] // [110]$). Astmon e Rosen (1981) propuseram que o crescimento da austenita, na forma de placas formadas no interior das ripas de martensita, obedece a essas relações de orientação simultaneamente, conforme pode ser visto na Figura 3-15 (ATSMON, ROSEN, 1981).

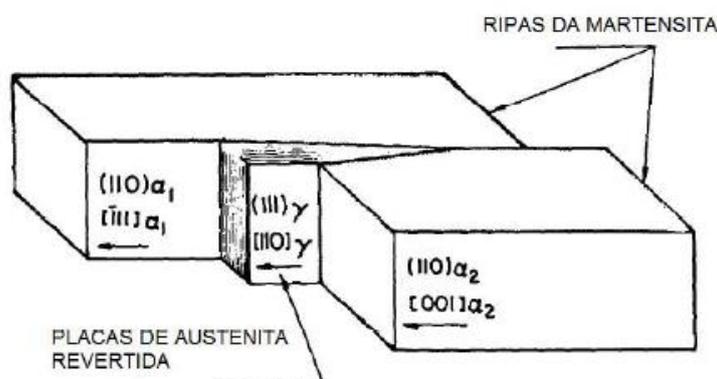


Figura 3-15. Crescimento da austenita reversa em placas entre as ripas de martensita.

O interesse da pesquisa pela reversão está associado às mudanças nas quais esta transformação de fase pode resultar nas propriedades mecânicas finais do aço. Tal processo de reversão pode ser obtido após tempos prolongados de tratamento térmico de envelhecimento, também conhecido como super-envelhecimento (RAO, 2006), constituído de um tratamento isotérmico onde se preveja no equilíbrio a formação da austenita (campo A1 até A3), ou por ciclos térmicos dentro do campo intercrítico.

Pode-se dizer que o *Maraging* é um tipo de aço de ultra-alta resistência e seu nome, como já mencionado, 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 que a reversão da martensita em austenita desempenharia um papel secundário (CASATI et al., 2016). No entanto, alguns autores sustentam 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, em ensaios de tração (OOI et al., 2013). No entanto, a presença de altas quantidades de austenita reversa não necessariamente resulta em um aumento do alongamento ou da tenacidade, 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 3-16a. Uma série de tratamentos acima da temperatura A_{c3} ou entre A_{c3} e A_{c1} foram aplicados repetidas vezes por tempos de muito curtos de isotermas, como mostra a Figura 3-16b (ANTOLOVICH; SAXENA; CHANANI, 1974).

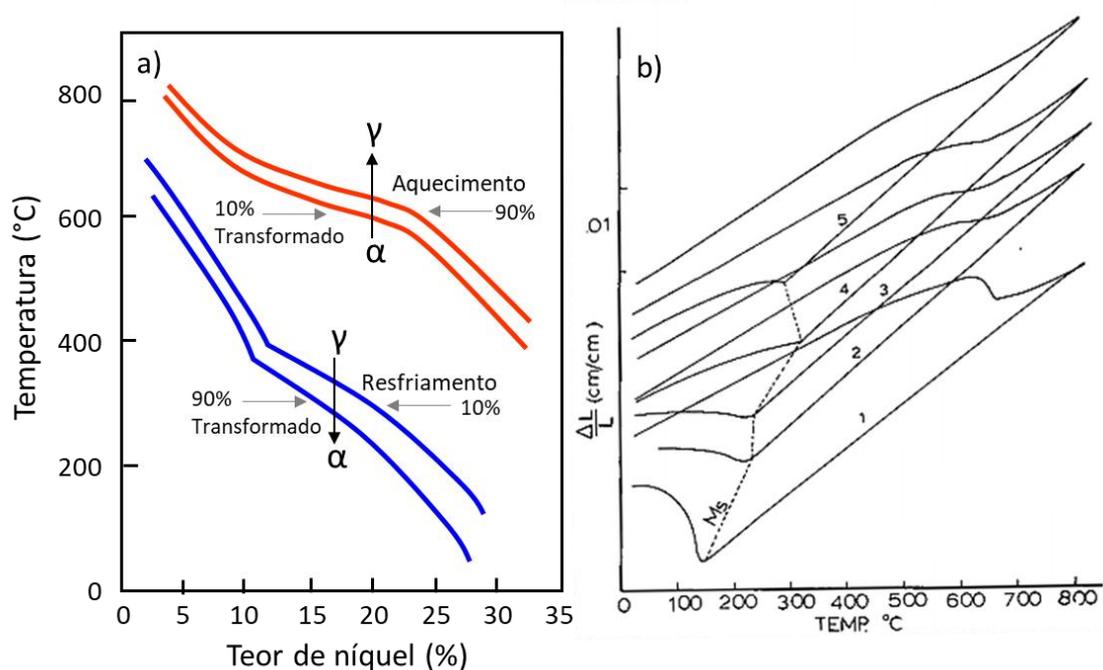


Figura 3-16. a) Diagrama de transformação martensita / austenita no sistema ferro-níquel (DECKER; EASH; GOLDMAN, 1962); b) curva sequencial de ciclos de aquecimento e resfriamento com análise dilatométrica para uma amostra de *maraging* 300 aquecida a 825 °C a 0,33 °C/s, mantida por 2 minutos em

isoterma. Os números representam o número de ciclos térmicos (ANTOLOVICH; SAXENA; CHANANI, 1974).

Estudos dos últimos 15 anos têm focado nos fenômenos de reversão da martensita em aços *maraging* de composição modificada por meio do tratamento térmico de envelhecimento, super-envelhecimento, ou em tratamentos isotérmicos numa faixa de temperatura acima à 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 Charpy na condição de aço temperado e após o envelhecimento de 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* para aplicação naval de composição modificada com 9 %Mn e 12 %Mn. As condições utilizadas foram de aços temperados e envelhecidos por 48 h a 450 °C. Os resultados mostraram uma melhora significativa da ductilidade após o envelhecimento, com mudanças no alongamento total de 6 a 15 % para 9 %Mn; e de 16 a 21 % para 12 %Mn (RAABE et al., 2009a). Tais melhorias foram atribuídas, principalmente, à reversão da martensita em austenita durante o envelhecimento e não à precipitação dos intermetálicos.

Estudos sobre tratamentos térmicos cíclicos mostraram que a partição de elementos 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 mais 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). Convém notar, contudo, que aços *maraging* da família 300 geralmente são super-envelhecidos após 6 horas a 480 °C (JÄGLE et al., 2014) ou após 10 horas a 460 °C (ASM, 1991; CASATI et al., 2016).

Raabe et al. publicaram diversos trabalhos acerca da liga *maraging* modificada com baixo teor de Ni e alto teor de Mn (RAABE et al., 2009a). Nos estudos dos colaboradores, diversas vezes os autores detalharam a combinação da alta resistência mecânica com boa ductilidade por meio da combinação da precipitação de intermetálicos juntamente com o efeito TRIP (WANG et al., 2015a, 2016, 2014). O “design metalúrgico” aplicado nestes casos foi promover deformação plástica para o aço com nanoprecipitados, uma vez que estes bloqueiam as discordâncias e o efeito TRIP é favorecido. O efeito TRIP ocorre nos aços *maraging* pela presença da austenita numa matriz martensítica (WANG et al., 2014) como ilustrado na Figura 3-17 e Figura 3-18. 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 duas propriedades finais desejadas de uma só vez, os nano-precipitados que aumentam a resistência e a dureza juntamente com a formação de ilhas de austenita reversa que aumentam a ductilidade do aço pelo efeito TRIP.

Estudos mais antigos baseados na reversão de austenita no aço 18Ni relatam o tratamento rápido e cíclico em temperaturas de austenitização (ANTOLOVICH; SAXENA; CHANANI, 1974). Naquele caso, esperava-se a nucleação de austenita por meio da segregação de elementos de liga de baixa solubilidade da martensita para a austenita. Assim, quando o resfriamento ocorresse e atingisse a temperatura ambiente, estes elementos gamagênicos poderiam estabilizar a austenita. A metodologia amplamente apresentada nestes estudos concentrava os tratamentos de reversão em ciclos breves de 2 minutos na temperatura austenitização parcial ou completa (ANTOLOVICH et al., 1980; ANTOLOVICH; SAXENA; CHANANI, 1974; NAKAZAWA; KAWABE; MUNEKI, 1977, 1983).

Basicamente, para haver reversão austenítica, deve haver segregação dos elementos que estabilizam a mesma. A ideia dos trabalhos mais antigos consistia num aquecimento na faixa intercrítica, até mesmo perto ou além da Ac3, seguido de rápido resfriamento para não haver homogeneização completa do aço e manter a segregação e

heterogeneidades em sua composição favorecendo a ocorrência de muitos sítios de nucleação. No entanto este método provoca uma reversão aleatória da austenita. Os estudos mais recentes se baseiam no aquecimento perto da A_{c1} . A martensita, sendo uma fase metaestável, acabará por decompor-se na austenita reversa e a nucleação ocorre de maneira heterogênea em pontos mais específicos da microestrutura como as interfaces entre ripas.

Convém lembrar que este processo de segregação dos elementos de liga é difusional, e, portanto, depende da temperatura e do tempo. Abordando a temperatura de tratamento, elevar a temperatura acima da A_{c3} , ou seja, austenitizar completamente o aço não levará ao resultado desejado de retenção da austenita em temperatura ambiente pois a austenita quimicamente homogênea se transformará novamente em martensita no resfriamento. Porém, aquecer na região intercrítica causará a formação de ilhas de austenita na matriz martensítica, e isto fará com que os elementos saturados na martensita migrem por uma questão de minimização da energia de forma dependente do tempo. É importante também notar que, com o aumento da temperatura, menor quantidade de elementos de liga é necessária para estabilizar a austenita. Isto faz com que, acima de uma determinada temperatura intercrítica, a austenita seja estável, porém ao retornar para a temperatura ambiente a tendência é, novamente, a transformação martensítica. Portanto, é necessário ter em mente que, para obter ilhas de austenita espalhadas na matriz na temperatura ambiente, um teor mínimo de elementos de liga deve estar presente na liga. Escobar et al. estudaram detalhadamente, por meio radiação síncrotron, como a reversão austenítica, bem como sua estabilização em temperatura ambiente, variou em função da temperatura intercrítica de tratamento do aço (ESCOBAR et al., 2017).

No estudo de Escobar et al. a liga com composição nominal de 6% em Ni é aquecida a diversas temperaturas intercríticas (austenitização parcial). O ciclo de 650°C causa uma reversão de 44% de austenita, com uma concentração de 9,3% de Ni. Porém quando resfriado à temperatura ambiente, dos 44% de austenita revertidos apenas 6% são de fato estabilizados. Contudo, quando o tratamento intercrítico foi realizado a 625°C , houve uma reversão de 32% de martensita em austenita, com teor de Ni médio de 11,2%. Ao resfriar, dos 32% reversos, 18% foram estabilizados (ESCOBAR et al., 2017). Este resultado mostra como a diferença de poucos graus na temperatura de tratamento pode influenciar de maneira muito significativa a microestrutura final do aço.

Assim sendo, a presença de austenita instável que possa ser transformada durante a deformação causa um acréscimo de resistência à tração pelo efeito TRIP como mostrado

na Figura 3-17 e Figura 3-18 (WANG et al., 2015b, 2014; ZHANG et al., 2018). A Figura 3-17 mostra o efeito da austenita na microestrutura. A frente da trinca se propaga até encontrar uma região de austenita. Devido a plasticidade da fase, ao invés da trinca continuar propagando e liberando energia pela criação de nova superfície, a fase austenítica no material acaba permitindo a deformação plástica, ativando um determinado plano para o escorregamento da discordância. Porém, no material ilustrado que possui também precipitados intermetálicos, a discordância é impedida de continuar seu movimento devido a presença de um intermetálico, pois a energia para cortar a fase do intermetálico é maior do que gerar outra discordância no plano. Uma nova discordância é gerada, e se encontra com a discordância previamente travada pelo precipitado. Ocorre então o fenômeno de empilhamento de discordância. Esse processo continua, até o momento em que um novo caminho oferece uma energia menor para continuar a deformação no material, que poderia ser cortar o intermetálico, ou ativar um novo plano de escorregamento para a discordância dentro da fase mais plástica, austenita, reiniciar o processo de deformação plástica. O resultado final é que a vida do material é prolongada devido a presença da austenita, pelo consumo de energia em outros processos antes da retomada da criação de superfície pelo crescimento da trinca.

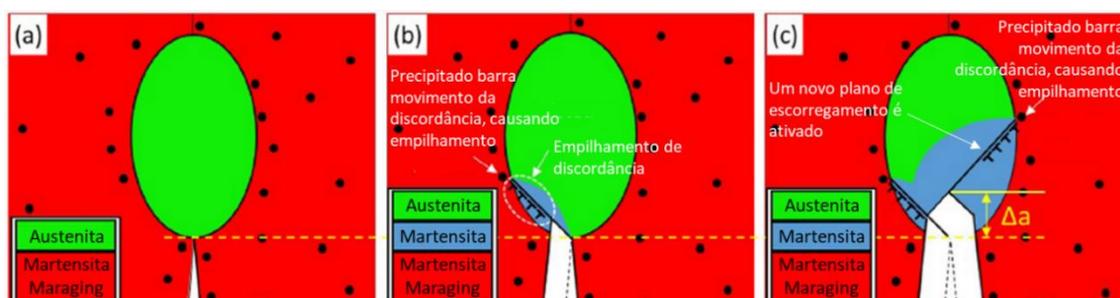


Figura 3-17. Esquema do processo de desvio de trinca (ZHANG et al., 2018). Zona plástica tensionada à frente da trinca. (a) A trinca se propaga ao longo da interface das ripas de martensita até encontrar uma ilha de austenita; b) A transformação martensítica induzida pela abertura da trinca (efeito TRIP); c) compostos intermetálicos causando a resistência ao movimento das discordâncias.

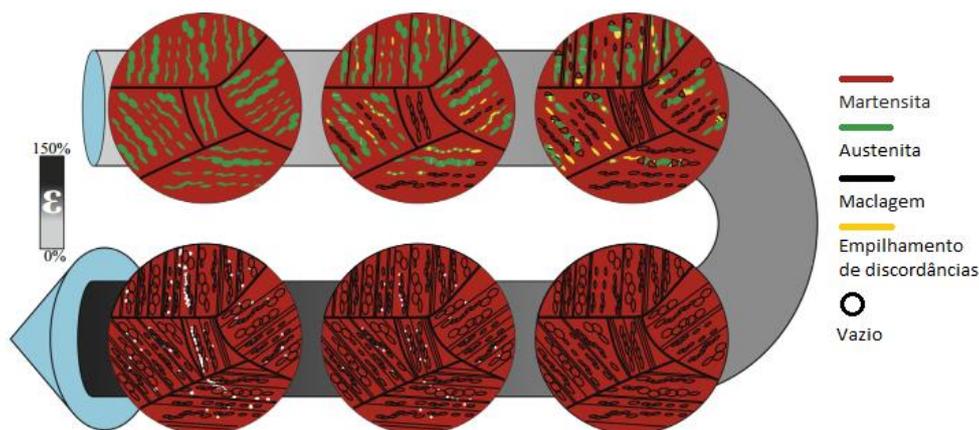


Figura 3-18. Esboço esquemático dos micro-mecanismos de deformação, dano e falha em amostras tratadas termicamente para reversão da martensita em austenita durante 8 h a 600 °C (WANG et al., 2015b).

3.7. Fusão Seletiva a Laser (FSL)

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

A utilização da MA também é eficaz na produção de peças não maciças, possibilitando a confecção de estruturas com nervuras ou colmeias (*honeycomb*), casos estes comumente denominados de compósitos estruturais. Esse tipo de aplicação é muito visado, por exemplo, em moldes de injeção para redução de material interno apenas pelo emprego de nervuras estruturais para resistir às pressões de fechamento das matrizes. Além do benefício de economia de material, neste caso há também o benefício da grande redução do peso dos componentes, que facilita as operações de transporte e troca de ferramental.

A FSL é um processo que utiliza da energia proveniente do laser, como esquematizado na Figura 3-19. 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 para metais não alcançavam uma densidade satisfatória, produzindo poros e vazios na peça fabricada, o que levou à busca por um processo que pudesse resultar em peças com uma densidade próxima à da teórica. A tecnologia de FSL foi desenvolvida com a finalidade de produzir componentes com densidades próximas a 99,9% da teórica, tendo sucesso e grande desenvolvimento a partir do ano 2000. Desta maneira as propriedades mecânicas de peças produzidas via FSL podem ser semelhantes 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 haviam obtido sucesso por processamento de sinterização seletiva a laser, mas agora resultando em componentes com densidade de 99,5 % (GU, 2015).

As tecnologias de MA as quais utilizam leito de 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 deve possuir alta repetibilidade e reprodutibilidade, formando uma camada de pó suave e fina dentro dos limites de espessura pré-estabelecidos.

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.

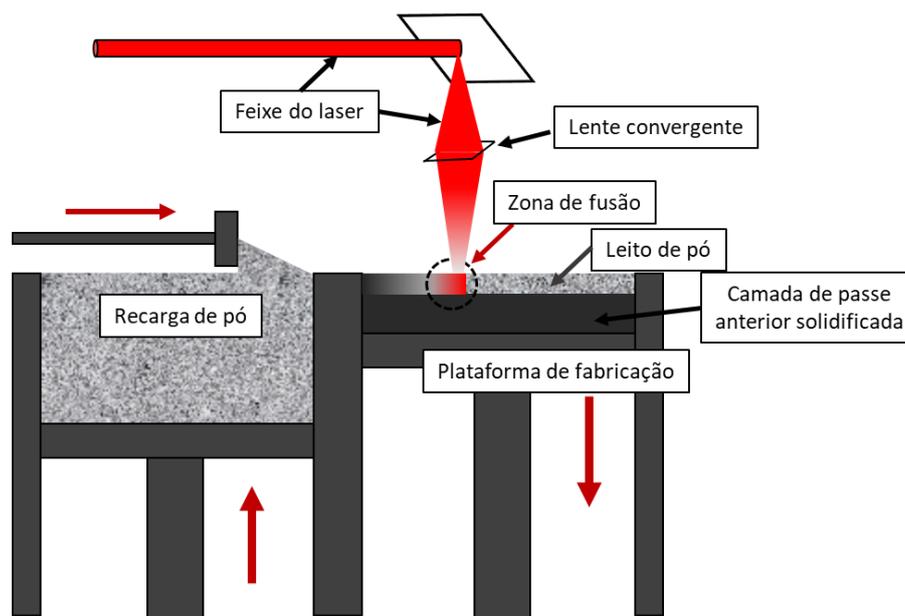


Figura 3-19. Representação de funcionamento do processo FSL (MURR et al., 2012).

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 a qual não poderia ser fabricada por manufatura convencional (GU, 2015; MARQUES, 2014).

Em resumo, a FSL tem crescido muito na última década devido à variedade de peças e ligas metálicas que são possíveis de serem processadas 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 uma grande vantagem (BAUMERS et al., 2016). Enquanto alguns processos, como, por exemplo, a injeção, sejam eficientes para produção em massa e redução de tempo, diferentemente, a MA é mais adequada para produções de pequenas quantidades de peças complexas sem precisar do alto custo de ferramental

inicial ou de longas cadeias produtivas (GAO et al., 2015).

3.8. Propriedades do aço fabricado por MA

Foi reportado um aumento significativo na resistência à tração do aço *Maraging* 300 produzido por MA, comparado com processo convencional de forjamento. Tratamentos térmicos foram realizados em ambas as 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 à tração melhorada de 1290 para 2217 MPa. No entanto o tratamento térmico resultou também em uma queda de mais de 75% da 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 à 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 superou em valor a dureza do processado por MA. Estes resultados foram atribuídos à presença da micro-segregação 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-se 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. A microestrutura típica formada da manufatura aditiva é de padrão celular e dendrítico colunar, oriunda do tipo de solidificação que sofre. Isso ocorre devido a combinação de altas velocidades de resfriamento e fortes gradientes térmicos, como mostrado na Figura 3-20. Isso causa a formação de estruturas celulares quase-hexagonais oriunda de um crescimento dendrítico colunar (LIU et al., 2019), bem como celular.

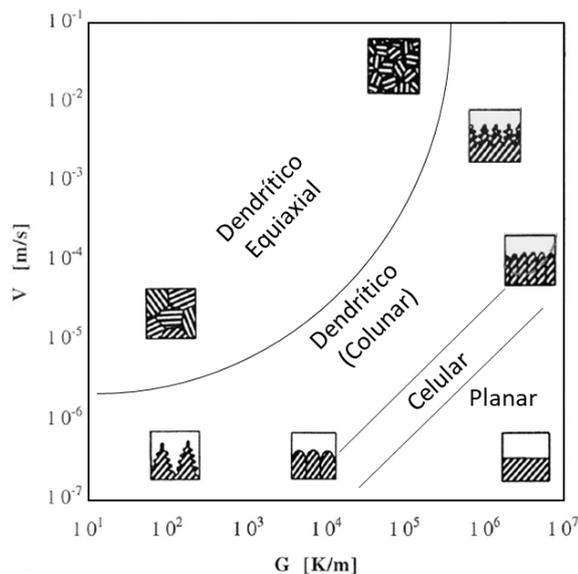


Figura 3-20. Morfologia de solidificação em função da velocidade de resfriamento (V) e gradiente térmico (G). Adaptado de (BERMINGHAM et al., 2020).

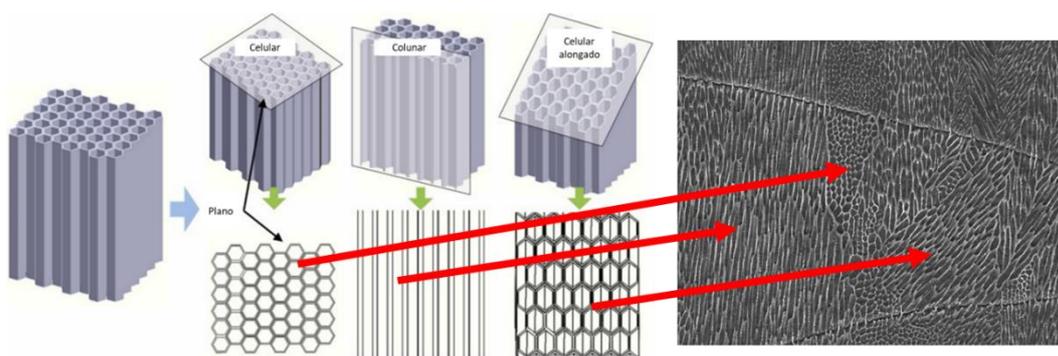


Figura 3-21. Morfologia da microestrutura observada, revelando estrutura celular, e cortes longitudinais originando estrutura colunar (Bai et al., 2022).

A Figura 3-21 mostra como a morfologia de solidificação é observada na microestrutura. Isto revela que é possível observar regiões com estruturas colunares e celular alongadas.

Um dos estudos que se tem acerca da liga Fe-18Ni *Maraging* 300 relata um pequeno aumento na resistência à 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 construídos na horizontal e vertical, sendo próximos de 360 HV. Amostras até 99,2 % de densidade foram obtidas e verificou-se uma melhora na resistência mecânica quando o aço foi submetido ao tratamento térmico de 525 °C por 6 h, elevando a resistência à tração média de 1210 MPa para aproximadamente 1640 MPa, ultrapassando os valores de referência do material

dado pelo fornecedor (BROOKES, 2016).

As propriedades mecânicas obtidas por MA foram reportadas, no geral, como similares aos casos convencionais, alcançando maior limite de resistência à tração e menor alongamento final. Foi relatada também a ausência de anisotropia em relação às direções de processamento (SURYAWANSHI; PRASHANTH; RAMAMURTY, 2017b).

4. Materiais e Métodos

4.1. Procedimento Experimental

Uma síntese do procedimento experimental é ilustrada pelo fluxograma da Figura 4-1.

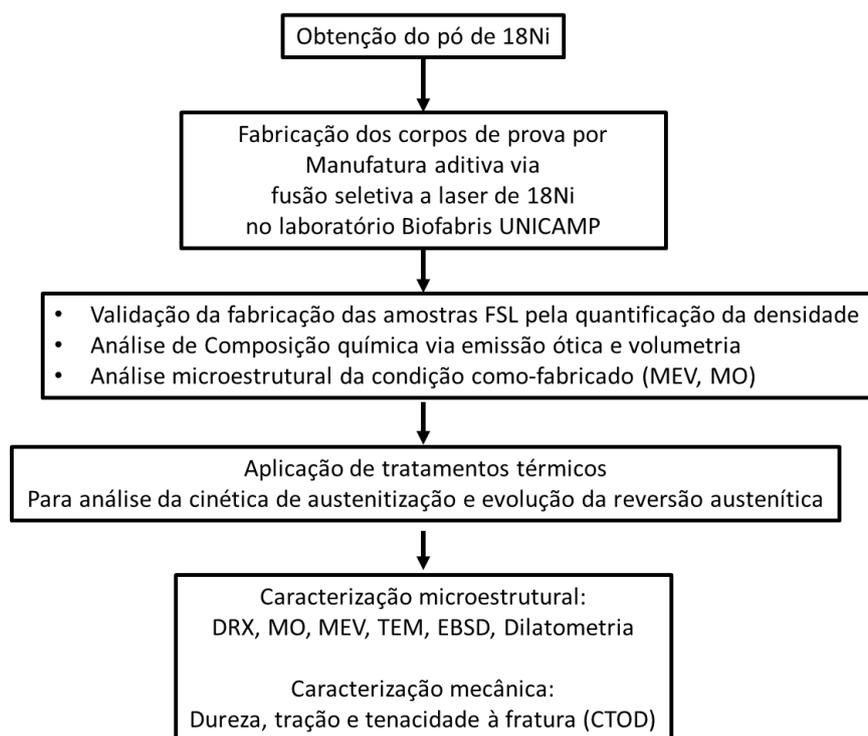


Figura 4-1. Fluxograma do método proposto.

4.2. Materiais

O material utilizado no presente trabalho foi o aço maraging 18Ni fabricado por SLM. Foi utilizado como matéria prima pó atomizado por gás com granulometria entre

15 – 45 um produzido e comercializado pela empresa Carpenter Additive. A composição química de amostras construídas foi realizada pelo procedimento analítico de emissão ótica e volumetria. A Tabela 4-1 mostra os limites de composição estabelecidos pela norma MIL-S-46850D e o resultado da análise química realizada. A amostra foi ensaiada conforme a norma ASTM A751, ed.14^a, pela empresa TORK controle tecnológico de materiais LTDA, localizada em São Paulo.

Tabela 4-1. Composição química de acordo com a norma MIL-S-46850D para maraging 300.

	MIL-S-46850D Grade 300	
	min.	máx.
Carbono	-	0,03
Silício	-	0,1
Manganês	-	0,1
Fósforo	-	0,01
Enxofre	-	0,01
Cromo	-	-
Níquel	18	19
Molibdênio	4,6	5,2
Alumínio	0,05	0,15
Titânio	0,5	0,8
Nitrogênio	-	-
Cobalto	8,5	9,5
Ferro	Balanço	Balanço

Dois lotes de amostras foram impressos sequencialmente no laboratório da Biofabris Unicamp e fornecidos como material de pesquisa. Foi utilizada a máquina EOSINT M-280 de fabricação, com potência de 200 W, laser de fibra dopada com Yb, com volume de construção máximo de 25 cm x 25cm x 33 cm, velocidade máxima de feixe de 58 cm/s e diâmetro de feixe variável entre 100 μ m e 500 μ m. A potência máxima de uso é de até 8500 W. Os parâmetros utilizados para fabricação via MA são fornecidos pelo fabricante EOS e pré-estabelecidos conforme a liga utilizada para processamento. No caso da liga maraging, uma potência de 200 W foi aplicada, com espessura de camada de pó de 50 μ m, diâmetro de feixe de 100 μ m com a utilização de argônio para se efetuar a purga da câmara (RODRIGUEZ et al., 2021). A estratégia de tecimento utilizada consistiu na rotação de 67 ° entre camadas, confirmada posteriormente por meio de imagens de micrografia ótica. A fabricação e todos os ensaios não tiveram atmosfera

controlada. As amostras foram previamente removidas por meio de eletroerosão a fio. No presente trabalho houve também estudos com este mesmo material fabricado via MA e posteriormente solubilizado, que se deu na condição de 1100 °C durante 30 minutos. Maior detalhamento dos tratamentos térmicos será mostrado abaixo no tópico 4.3.

A densidade do material foi calculada seguindo os ditames da norma ASTM B962-17, utilizando o método de Arquimedes. 2 amostras fabricadas por MA foram utilizadas e comparadas com a densidade de uma amostra similar de maraging fabricada por forjamento. O procedimento consiste na pesagem de um recipiente contendo água. Em seguida uma nova pesagem é feita, a amostra alvo é mergulhada pela parte superior, presa a um cordão ou metal, sem que a amostra toque as paredes ou fundo do recipiente. A diferença entre a segunda e primeira massa fornecem a massa do líquido deslocada. Aplicando-se a equação 1, a densidade do sólido foi então obtida.

$$\rho_s = \rho_l \frac{m_e}{m_s} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde ρ_s é a densidade do sólido, ρ_l é a densidade do líquido utilizado, m_s é a massa da amostra e m_e é a diferença de massa entre o líquido com e sem empuxo devido à imersão da amostra. O valor obtido de densidade relativa foi de $99 \pm 0,93$ com 95 % de confiança. Todas as amostras de ensaios foram fabricadas de acordo com as dimensões mostradas nas respectivas figuras ao longo do detalhamento dos ensaios. Ao final da fabricação, houve a formação de uma superfície rugosa, sem acabamento adequado. Foi necessária sua remoção, diminuindo as dimensões originais de fabricação. Ademais, quando houve algum tratamento térmico posterior, ocorreu a formação de uma carepa de óxido que também foi removida, causando uma nova redução nas dimensões dos corpos de prova. O detalhamento dos tratamentos térmicos será apresentado mais abaixo, no tópico 4.3. Todos os corpos de prova e material produzido necessitou usinagem para acabamento final. As amostras cilíndricas de dilatométrica foram torneadas, as amostras de tração e CTOD foram fresadas, e amostras para micrografia que não foram retiradas dos CPs após seu ensaio mecânico, foram apenas embutidas e lixadas. A preparação metalográfica seguiu a normal ASTM E3 (ASTM E3-11 (2017), Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, 2017) para todas as amostras em que houve necessidade. Maiores detalhes serão fornecidos em cada tópico experimental.

4.3. Tratamentos térmicos

De modo a estudar a cinética de transformação de fases e as condições finais microestruturais, foco deste trabalho, foram realizados tratamentos térmicos posteriores à fabricação que consistiram em um aquecimento intercrítico para reversão da austenita e resfriamento ao ar. Estes tratamentos térmicos tiveram o propósito de causar a transformação de fase martensita > austenita e austenita > martensita, de modo a estudar tais transformações. O forno resistido utilizado do laboratório do departamento de engenharia de materiais, com temperatura interna controlada. Além disso, para todos os tratamentos térmicos em forno, não houve um controle da taxa aquecimento. Assumiu-se um tempo de aquecimento aproximado de 1 minuto como demonstrado no Anexo A neste documento, onde o tempo para aquecimento da amostra de tração é calculado com base nas dimensões do corpo e parâmetros de transferência de calor. Todo o resfriamento foi realizado ao ar, tanto em ensaios in-situ de ciclagem, ou em ensaios ex-situ de ciclagem, até o atingimento da temperatura ambiente. Para a validação do controle da atmosfera do forno, um ensaio prévio com uma amostra tendo um termopar externo em contato foi realizado, e a temperatura alvo foi atingida dentro do tempo estimado de 1 minuto. Os tratamentos térmicos do presente trabalho foram divididos em 2 segmentos e mostrados na Figura 4-2:

- a) Isotérmicos: os quais constituíram os tratamentos térmicos mais prolongados (acima de 10 minutos) e foram em sua totalidade tratados dentro de um forno padrão resistivo no campus da EESC, tanto amostras para microscopia quanto para ensaios mecânicos. Para todos os tratamentos térmicos isotérmicos listados na Tabela 4-2, foram produzidas amostras tratadas diretamente após a fabricação (ou seja, condição como fabricado submetido ao tratamento isotérmico) e amostras solubilizadas a 1100 °C/30 min (ou seja, condição solubilizada submetida ao tratamento isotérmico);
- b) Cíclicos: os quais constituíram tratamentos térmicos mais rápidos (de 1 minuto) e foram parte tratados em dilatômetro e parte em forno. As amostras para microscopia e análise de EBSD foram tratadas via dilatômetro dentro do campus da USP-Politécnica, em um dilatômetro DIL 805 A/D Bahr. As amostras para ensaio mecânico foram tratadas dentro de um forno padrão resistivo no campus da EESC. Para os ensaios de dilatométrica, as taxas de aquecimento de 5 °C/s e 0,167 °C/s foram utilizadas. No tratamento do forno, não houve controle da taxa de

aquecimento, estimando-se uma média aproximada de 12 °C/s.

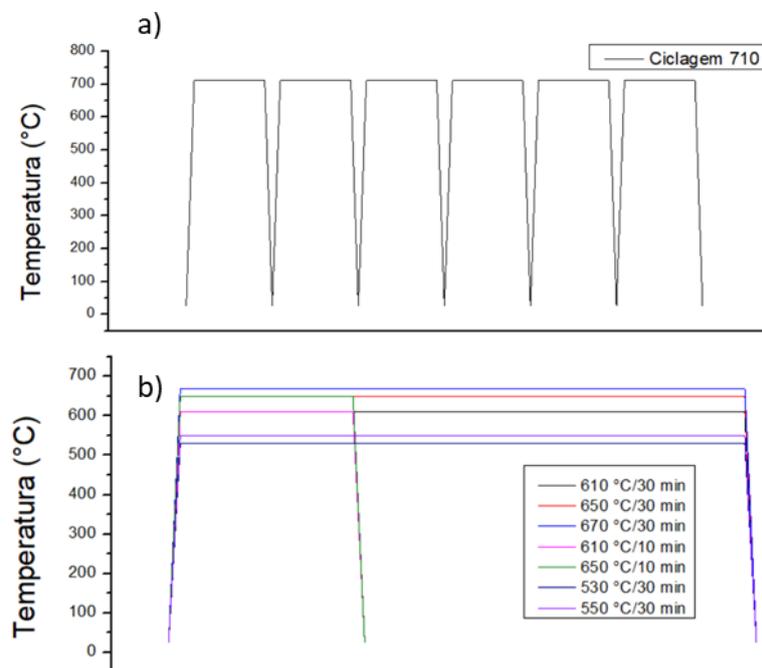


Figura 4-2. Curvas experimentais de tratamento térmico aplicado nas amostras: a) cíclico até 6 ciclos; b) isotérmico

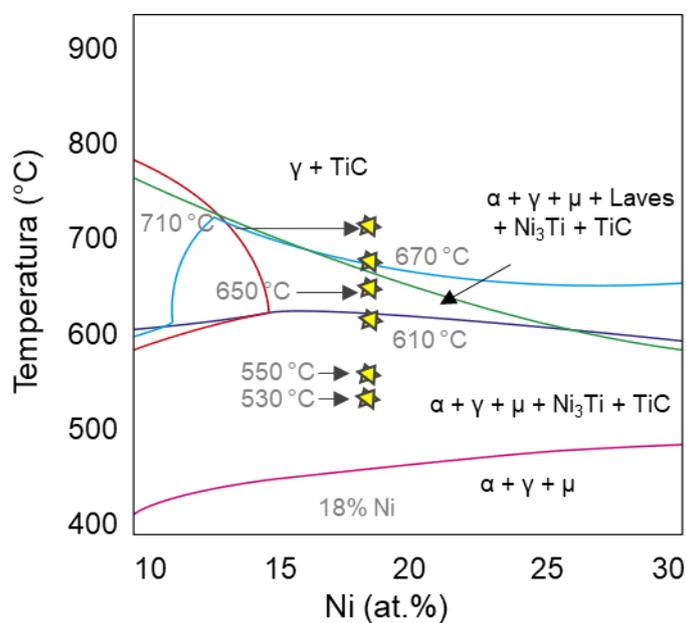


Figura 4-3. Secção do diagrama de fases para uma liga maraging 18Ni mostrando as condições de fase no equilíbrio de acordo com o teor de Ni e as temperaturas utilizadas.

Estes 2 segmentos de tratamento térmicos são mostrados na Tabela 4-2 abaixo.

Tabela 4-2. Tratamentos térmicos realizados.

Tratamento Isotérmico		Tratamento Cíclico		
Temperatura (°C)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Ciclos
480	180	710	1	1
530	30	710	1	2
550	30	710	1	3
610	10 e 30	710	1	4
650	10 e 30	710	1	5
670	30	710	1	6

As temperaturas foram escolhidas visando um aumento gradativo de teor de austenita no equilíbrio de acordo com a Figura 4-3. A temperatura de 670 °C no equilíbrio prevê a austenitização completa, e a 710 °C austenitização completa com dissolução dos precipitados, exceto TiC (porém que pouco se forma devido ao baixíssimo teor de carbono do aço). Dentre essas amostras de tratamento térmicos aplicados, foram obtidas diversas micrografias e realizados ensaios mecânicos, os quais serão detalhados nos próximos tópicos. Porém, as condições cicladas não foram submetidas aos ensaios de CTOD devido o tempo rápido de tratamento em relação ao volume da amostra que era necessário para o aquecimento. O forno utilizado foi calibrado com um termopar do tipo K (Cromel-Alumel) em diversas temperaturas e temperatura das amostras foi registrada com esse termopar sobre sua superfície. Para validar se a temperatura de tratamento térmico alvo seria atingida dentro de um curto tempo para o patamar isotérmico, foram feitos cálculos por meio de equações de transferência de calor. A Figura A1 (no Anexo A) mostra o resultado desses cálculos indicando que as rampas de aquecimento, bem como o patamar isotérmico atendiam ao que se esperava. As rampas de aquecimento e resfriamento não foram obtidas experimentalmente, pois o tempo de resposta do equipamento de medição não era suficientemente curto para registrar com precisão. Como a temperatura do forno variou corretamente entre as temperaturas de 25 °C e 710 °C, garante-se assim, de acordo com os cálculos, que os CPs atingiram corretamente a temperatura máxima desejada nos curtos ciclos de 1 min, conforme a Figura A1. Os detalhes dos cálculos para os ciclos térmicos estão no Anexo A deste documento.

A metodologia de aquecimento consistiu no seguinte: o forno atinge a temperatura de 710 °C e então há uma estabilização de 5 minutos para garantir homogeneização

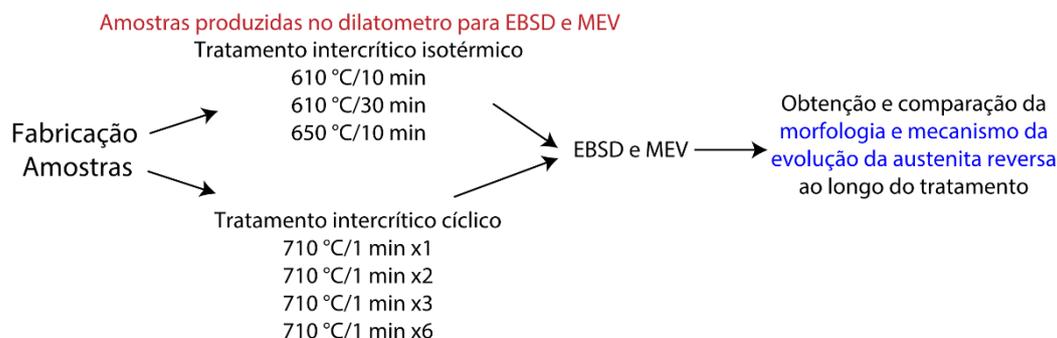
completa do forno. O forno foi então aberto e as amostras inseridas tocando a base do forno quente. Em seguida, aguardava-se o forno atingir novamente a temperatura de 710 °C na leitura do termopar do forno, devido à queda de temperatura devido à sua abertura. A partir da estabilização da temperatura alvo de 710 °C, fora contabilizado o tempo de isoterma para homogeneização prévia de 2 minutos para as amostras de tração. Depois do tempo de homogeneização, contabilizava-se então o tempo corrido do tratamento térmico desejado. O tempo de homogeneização foi aplicado de forma a garantir a homogeneização da temperatura nas amostras. Esse procedimento foi igual para amostras de tratamento isotérmico tanto quanto para as cicladas. No caso das cicladas, após ciclo, elas eram removidas do forno e esperava-se até resfriamento completo da amostra na temperatura ambiente. Após 30 minutos, reiniciava-se um novo ciclo.

Para melhor clareza e compreensão do leitor, 3 diagramas esquemáticos foram realizados com base na metodologia em função de cada um dos 3 objetivos específicos traçados no tópico 2, que serão novamente escritos aqui:

a) *Avaliar se o tratamento prévio de solubilização tem efeito no processo de reversão da austenita*

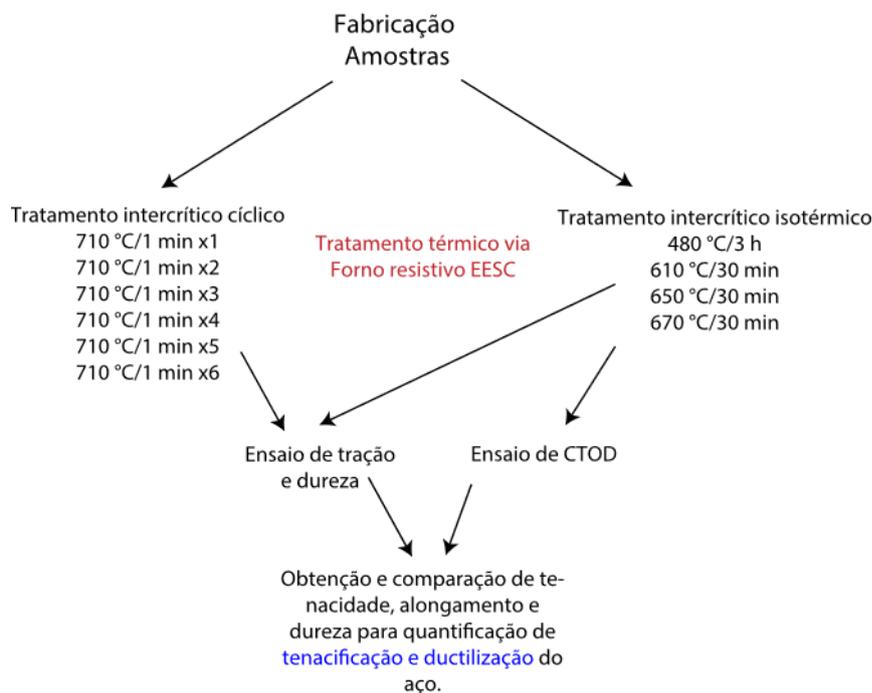


b) *Elucidar o mecanismo de nucleação e crescimento na transformação de fase martensita-austenita de uma liga fabricada por MA*



c) *Quantificar, com ensaios mecânicos, o aumento de ductilidade e tenacidade*

do aço por meio de transformação plástica induzida devido ao aumento de austenita reversa.



4.4. Dilatometria

Ensaio de dilatometria com temperatura controlada foi realizado para poder verificar a existência de divergência de aspectos cinéticos de transformação de fase martensita-austenita em amostras como-fabricadas e solubilizadas (1100 °C/30 min). Taxas de aquecimento de 5 °C/s e 0,167 °C/s foram utilizados para verificar o comportamento no aquecimento moderado (5 °C/s) e lento (0,167 °C/s). As amostras utilizadas para o ensaio de dilatometria foram pequenos cilindros como consta na Figura 4-4. Os ensaios de dilatometria foi realizado no laboratório do professor Hélio Goldenstein, Laboratório de Transformação de Fases, POLI/USP, utilizando um dilatômetro DIL 805 A / D Bahr com uso de gás hélio para atmosfera inerte. Termopares do tipo K foram soldados a superfície para controle de temperatura. Além disso, amostras isotérmicas de 610 °C/10 min, 610 °C/30 min, 650 °C/10 min, 710 °C/1 min x1, x2, x3 e x6 foram reproduzidos no dilatômetro para realização posterior de análise microestrutural de EBSD e MEV.

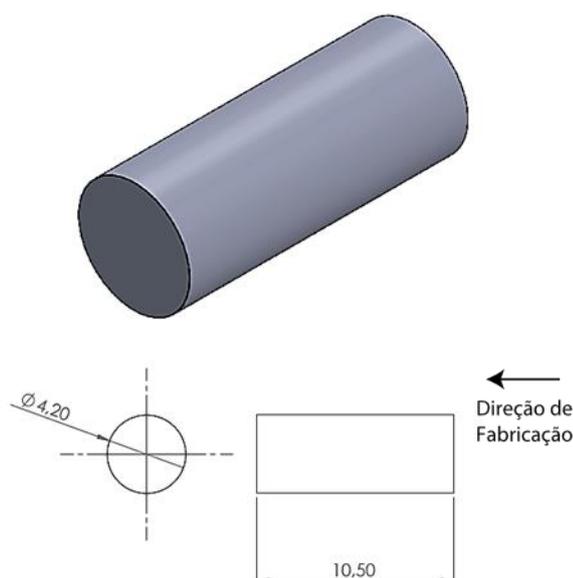


Figura 4-4. Corpo de prova para ensaio de dilatometria.

4.5. Difração de raios-X

Para avaliação da reversão austenítica, amostras como-fabricadas e solubilizadas (1100°C/30 min) foram submetidas a tratamentos térmicos de reversão nas temperaturas de 530, 570, 610, 650 e 670 °C simultaneamente a um experimento contínuo de difração de raios-X (DRX in-situ). Esse experimento foi realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) na cidade de Campinas. Um feixe de raio-X incidente utilizado de 0,5 milímetros de altura e 2,0 mm de largura, com energia de 12 keV, fornecendo raios-X com comprimento de onda de 1,035 Å no modo de reflexão. As amostras foram lixadas de acordo com a norma ASTM E3 (ASTM E3-11 (2017), Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, 2017), da lixa 80 até 1200 µm, e posteriormente polidas com pasta diamante de 3 e 1 µm para finalização metalográfica de modo a minimizar artefatos potenciais durante a difração de raios-X. Os tratamentos térmicos foram realizados baseados em um método de aquecimento Joule com uma resolução térmica de ± 1 °C. Termopares tipo K foram utilizados para controle da temperatura e a quantificação de fase feita por meio de aproximação mista Gaussiana e Lorentziana por meio do software Highscore. A calibração foi feita utilizando uma amostra padrão de hexaboreto de lantânio (LaB₆). As amostras utilizadas foram do tipo gravata, similares a de tração. A máquina Gleeble, juntamente com o goniômetro foram previamente alinhados pelos técnicos do laboratório.

A Figura 4-5 mostra o tipo de corpo de prova utilizado nos experimentos e um esquema representando o funcionamento do experimento na linha XTMS, mostrado na Figura 4-6. Sua fixação é feita por garras mecânicas com um pino de trava.

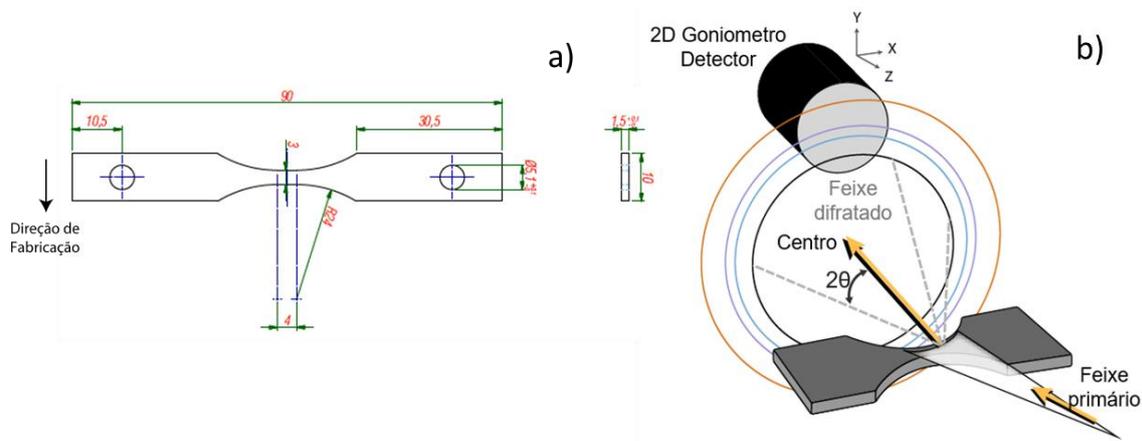


Figura 4-5. Amostra utilizada no experimento de DRX in-situ na linha XTMS em a) e um esquema representativo do experimento em b).



Figura 4-6. Linha XTMS para realização dos ensaios de aquecimento com difração de raio-X in-situ.

Após a verificação das cinéticas de reversão de austenita descrita acima, partiu-se então para os ensaios cíclicos. Seis ciclos de revenimento rápido com uma temperatura alvo de 710°C e tempo de isoterma de 1 minuto, a saber 1x1, 1x2, 1x3, 1x4, 1x5 e 1x6, foram realizados com DRX in-situ na linha de luz síncrotron da High Energy Materials

Science (linha de luz PETRA III P07B) no Deutsches Elektronen - Síncrotron (DESY) Síncrotron, na cidade de Hamburgo, Alemanha. Em todos os casos, as amostras foram aquecidas e resfriadas a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ e resfriadas ao ar calmo, acopladas dentro de um Dilatômetro DIL 805 A / D Bahr na linha, fixadas mecanicamente. Assim sendo, para este ensaio específico na Alemanha, o experimento coletou dados de DRX in-situ e dilatometria concomitantemente. Uma energia de feixe incidente de 87,1 keV e comprimento de onda de $0,1423\text{ \AA}$ foi usada para iluminar a amostra cilíndrica como mostrada na Figura 4-4. As fendas definiam o tamanho do feixe para uma altura de 0,5 mm e uma largura de 1 mm no modo de transmissão. Os espectros de difração contínua de raios-X foram coletados a partir da simulação de estágios de aquecimento, isotérmico e resfriamento usando uma taxa de aquisição de 7 s / frame. Isso resultou em uma resolução térmica (faixa de temperatura entre o início e o fim da coleta) de $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ para cada padrão de difração individual. A calibração foi feita antes da utilização da linha com LaB_6 . O processamento dos dados obtidos foi realizado com auxílio do pacote de software livre Fit2D. Os padrões de difração 2D foram azimutalmente integrados em uma faixa angular de 360 ° . Um esquema representativo do experimento se encontra na Figura 4-7.

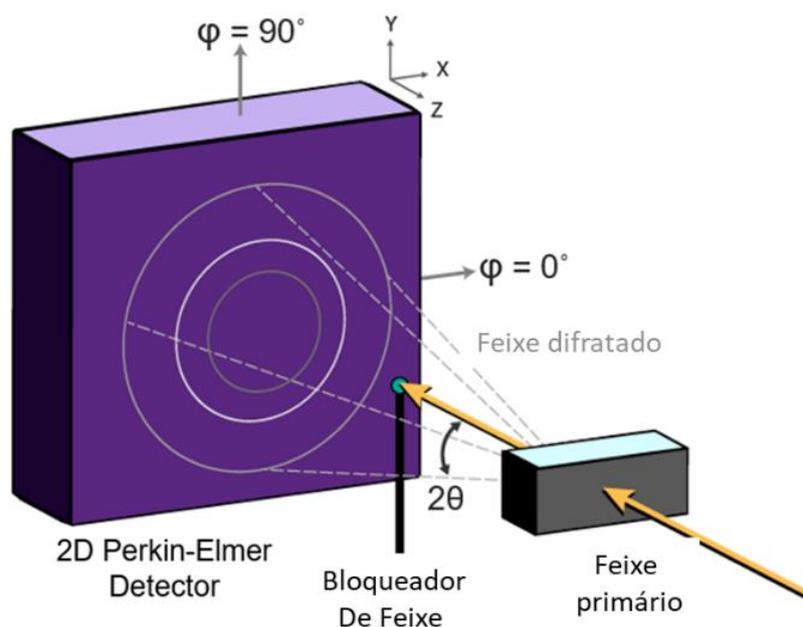


Figura 4-7. Modo de experimento de DRX in-situ na linha PETRA III.

Para quantificação de fases, utilizou-se as equações 2 e 3 (FARIA, 2014). Neste caso, F_p é a fração da fase p , K representa uma dada família $\{hkl\}$, A_{pK} é a área sob um pico da família K na fase p e n_p é o número de picos da fase p . A equação 3 inclui o fator

R_{pK} , que é um escalar adimensional que leva em consideração os efeitos do fator de forma (f_K) e da multiplicidade (M_K) de cada família $\{hkl\}$ para cada fase p , bem como o volume da célula unitária (V_p), determinada pelo parâmetro de rede de cada fase. A simulação de espectros pelo software PowderCell foi usada para auxiliar na identificação de todos os picos difratados, usando estruturas cristalinas CFC e CCC sob uma energia incidente de 87,1 keV. A presença de fases secundárias foi desconsiderada do cálculo devido à intensidade difratada extremamente baixa e sobreposições de picos dentro das fases volumétricas de austenita e martensita, ou entre diferentes tipos de fases secundárias. Um cálculo prévio foi realizado considerando o fator de polarização com o intuito de remover o efeito de texturização. Porém, a diferença foi de 1 %, e sendo assim, a textura não foi contabilizada no cálculo de fase em nenhum caso.

$$F_p = \frac{\frac{1}{n_p} \sum_K^{n_{pK}} \frac{A_{pK}}{R_{pK}}}{\sum_p \frac{1}{n_p} \sum_K^{n_{pK}} \frac{A_{pK}}{R_{pK}}} \quad \text{Equação (2)}$$

$$R_{pK} = \frac{f_K^2 M_K}{V_p^2} \quad \text{Equação}$$

(3)

4.6. Caracterização Microestrutural

Para as imagens óticas, as amostras foram preparadas de modo tradicional de acordo com a norma (ASTM E3-11(2017), 2017), que consistiu em lixamento gradativo de lixas de granulometria 80 até 1200, e posterior polimento com pasta de diamante de 3, 1 e 0,25 μm , seguida de polimento com sílica coloidal. As imagens foram depois obtidas por meio de um microscópio Zeiss disponível com software Zeiss para aquisição de imagem no Departamento de Engenharia de Materiais da EESC.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas a partir de amostras preparadas utilizando-se um microscópio com detetores de elétrons secundários e retroespalhados (SE e BSE) e também difração de elétrons retroespalhados (EBSD) em dois lugares, no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no CNPEM, utilizando um microscópio Thermo Fisher Scientific Quanta 650 FEG e outro microscópio TESCAN MIRA3 localizado no instituto de ciência de materiais em TU Graz, Áustria.

Para a análise de EBSD, uma série de amostras ex-situ foram ensaiadas em um

dilatômetro DIL 805 A / D para permitir a caracterização da microestrutura com difração de elétrons retroespalhados (EBSD) após cada ciclo a 710 °C/1 min, realizada no Centro de Microscopia Eletrônica, na Universidade de Wollongong, na Austrália. As amostras utilizadas foram cilindros de 4,2 mm de diâmetro por 10,5 mm de comprimento de acordo com o desenho técnico mostrado na Figura 4-4. Um sobremetal foi utilizado para haver condições de usinagem final, de forma a finalizar a amostra com 4 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento. O acabamento final foi realizado por torneamento e lixamento fino.

Para a análise de EBSD, folhas finas transparentes foram preparadas puncionando discos de 3 mm de diâmetro perpendiculares à direção de construção. Os discos foram preparados com lixas abrasivas de malhas 1200, 2000 e 4000 para atingir uma espessura final de ~ 60-70 µm e, em seguida, por polimento eletrolítico, com jato duplo a -25 ° C usando uma solução de 90% de metanol e 10% de ácido perclórico em um polidor Struers Tenupol-5 operando a 30 V (~ 150 mA). Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e EBSD foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (FEG) JEOL JSM-7001F operando a 15 kV, com corrente de sonda de ~6,5 nA e distância de trabalho de 12 mm, equipado com um detector Oxford Instruments (OI) Nordlys com o pacote de software de aquisição OI AZtec. Mapas de EBSD detalhados foram coletados para as condições de ciclagem a 710 °C com tamanho do passo de 0,012 µm, de modo que esses mapas foram coletados ao longo de 9,17 h cada e compreendem 915 × 1460 pixels que correspondem a uma área de ~ 11 × 17,5 µm. O pós-processamento dos mapas de EBSD foi realizado com o pacote de software OI HKL Channel-5 e compreendeu a extrapolação cíclica iterativa para preencher regiões não indexadas até 5 vizinhos e a remoção de agrupamentos de pixels menores que 5 com uma desorientação crítica de grãos definida em 10 °. Valores de tamanho de grão, orientação cristalográfica e razão de aspecto foram obtidas por meio do EBSD.

4.7. Ensaio Mecânicos

O corpo de prova de tração utilizado foi do tipo retangular, com espessura de 2 mm, comprimento total de 60 mm e seção útil de 14 mm como mostrado na Figura 4-8. O corpo de prova final sofreu redução na espessura para um valor médio de $1,64 \pm 0,17$ mm por meio do processo de acabamento final da superfície (usinagem + lixamento fino). Isso foi devido ao desbaste necessário após o tratamento térmico, uma vez que o tratamento térmico foi ao ar, e, portanto, resultou na formação de óxidos na superfície. Os ensaios de tração foram realizados em máquinas universais de ensaios com célula de carga de 100

kN, junto com a utilização de extensômetro da MTS para tração de amostras planas, com taxa de deformação de 2 mm/min. A amostra foi fixada por meio de garras mecânicas. Cada condição foi ensaiada 3 vezes por tração. Os ensaios de tração foram realizados no Núcleo de Ensaios de Materiais e Análise de Falhas (NEMAF), situado no departamento de Engenharia de Materiais (SMM), da Escola de Engenharia São Carlos (EESC) – USP, utilizando uma máquina MTS e no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Câmpus São João da Boa Vista, utilizando uma máquina Instron.

Os ensaios de CTOD foram realizados no laboratório de propriedades mecânicas do NEMAF. O corpo de prova de CTOD foi do tipo retangular, SEN-B, com rasgo de “rabo de andorinha”, como mostrado na Figura 4-9, com ensaio de força progressiva com deslocamento de 1 mm/min. Cada condição foi ensaiada 4 vezes por CTOD.

Ensaio de microdureza Vickers foram conduzidos com carga de 0,2 kg e tempo de permanência de 13 segundos, segundo as diretrizes da norma ASTM E92-16, 2017. Dez indentações foram realizadas para cada condição.

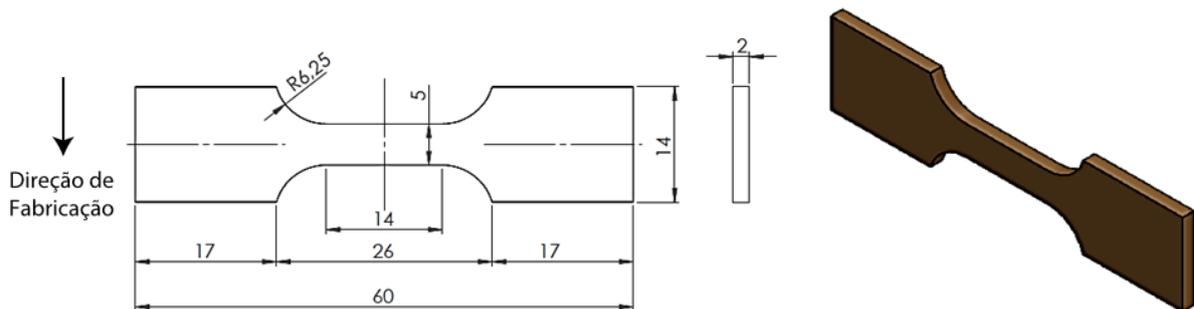


Figura 4-8. Corpo de prova de tração tipo gravata.

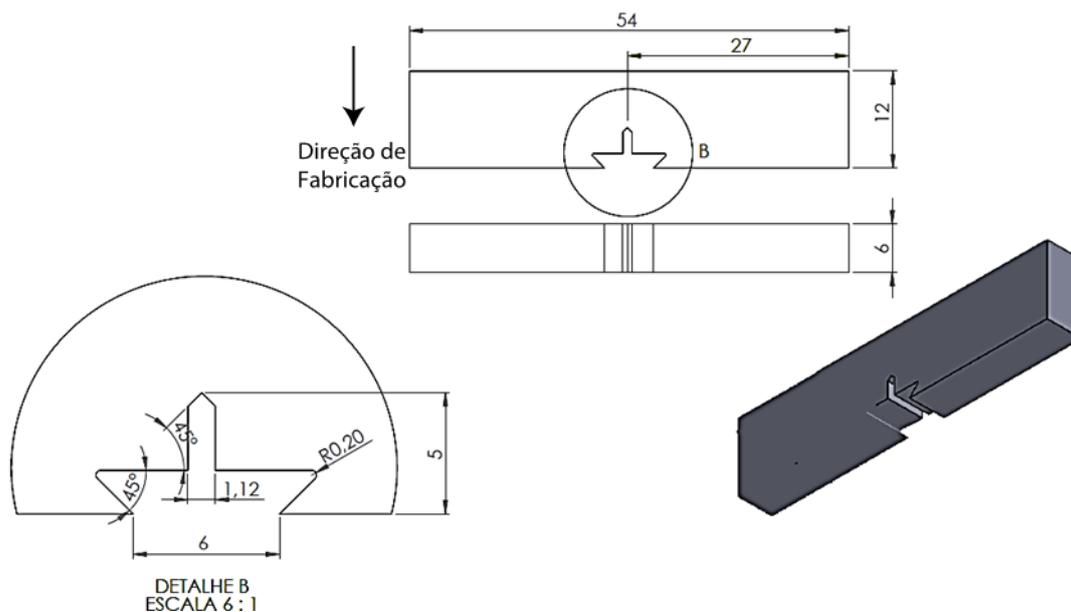


Figura 4-9. Corpo de prova de CTOD.

5. Resultados e Discussões

Fabricação das peças por impressão

Dois lotes de amostras foram impressos no laboratório da Biofabris, Unicamp. O total de construção foi de 15 amostras para análise microestrutural, 150 amostras para tração, 40 para CTOD SE(B), 50 para dilatométrica e 10 cubos para dureza e desgaste. Todas as amostras apresentaram boa integridade, sem apresentar algum defeito visível. Parte das amostras fabricadas é mostrada na Figura 5-1.

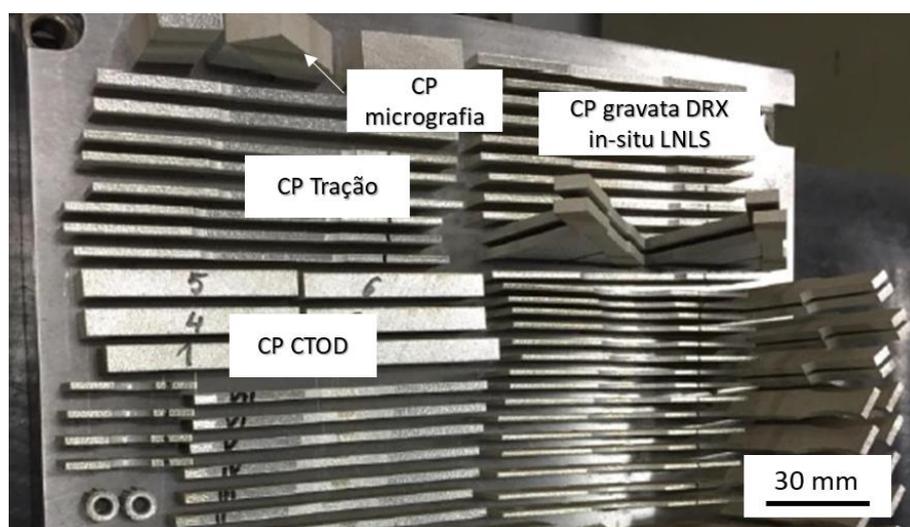


Figura 5-1. Lote de fabricação via SLM do material maraging 18Ni utilizado neste estudo. Fonte: próprio autor.

Composição Química

A composição química foi averiguada pelo procedimento analítico utilizado de emissão ótica e volumetria e está apresentada na Tabela 5-1. A amostra foi ensaiada conforme a norma ASTM A751 e O resultado da composição não se enquadrou na composição normativa do maraging 300 de acordo com a norma MIL-S-46850D e conforme apresentada na tabela 5-1. Ela contém Si e Mn acima do especificado. Sendo assim, a liga aqui estudada é uma variação química do maraging 300, mas dentro da mesma família, e por isso, neste trabalho, chamada de 18Ni.

Tabela 5-1. Composição química medida e norma MIL-S-46850D para maraging 300.

	MIL-S-46850D Grade 300		Medição	
	min.	máx.	Média	Desvio
Carbono	-	0,03	0,011	±0,003
Silício	-	0,1	0,05	±0,003
Manganês	-	0,1	0,03	±0,008
Fósforo	-	0,01	0,005	±0,002
Enxofre	-	0,01	<0,001	-
Cromo	-	-	0,03	±0,01
Níquel	18	19	18,53	±0,17
Molibdênio	4,6	5,2	4,5	±0,3
Alumínio	0,05	0,15	0,1	±0,07
Titânio	0,5	0,8	0,81	±0,02
Nitrogênio	-	-	0,021	±0,005
Cobalto	8,5	9,5	9,58	±0,08
Ferro	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

Abaixo os resultados e discussões serão agrupados por objetivos específicos listados no presente trabalho.

5.1. Objetivo Específico 1 – Influência de solubilização na reversão da austenita



Dilatometria

Os resultados de dilatometria seguem de acordo com a Figura 5-2, mostrando que há divergência de comportamento entre as condições como-fabricado e solubilizado. O resultado que se segue mostra um coeficiente de expansão martensítico menor que o da amostra solubilizada, como visto pela menor inclinação na curva de dilatometria da Figura 5-2a, uma diferença na cinética de reversão austenítica de acordo com a taxa de aquecimento, como mostrado na Figura 5-2b, e uma diferença na cinética de reversão da austenita entre as condições como-fabricado e solubilizado como mostrado na Figura 5-2c. O resultado comparativo mostra que para uma taxa de aquecimento menor, o ponto de superação de reversão austenítica do solubilizado para com o como-fabricado ocorre antes do que para uma taxa de aquecimento maior. O gráfico mostra que este cruzamento de superação da condição como solubilizado ocorre em torno de 0,7 na fração volumétrica de austenita em aquecimento de $0,167\text{ °C/s}$, enquanto para o aquecimento de 5 °C/s esta superação de austenitização do solubilizado em comparação com o como-fabricado ocorre em torno de 0,9 de fração volumétrica de austenita.

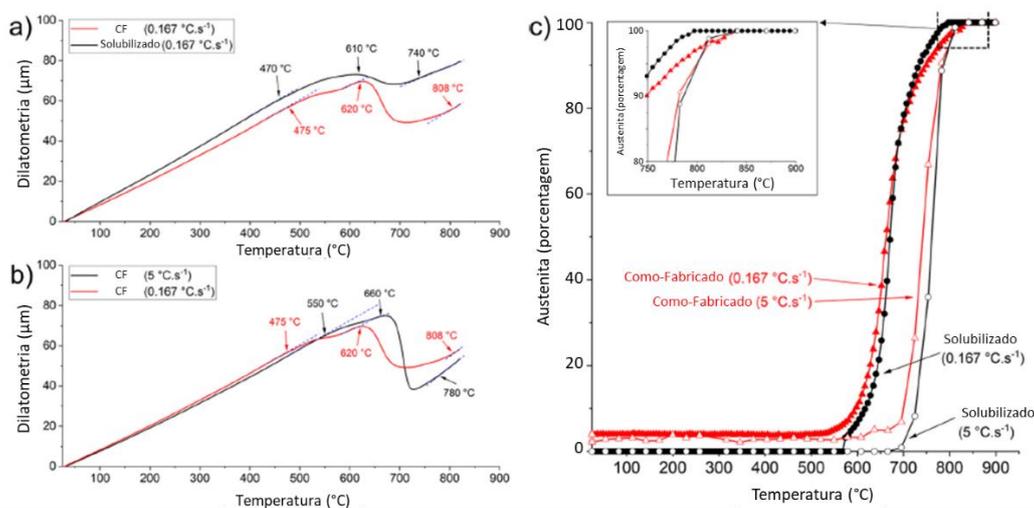


Figura 5-2. Curvas de dilatometria de materiais como-fabricado (CF) e solubilizado. As

curvas mostram que há uma divergência entre as condições. Em a) curva de aquecimento lento (0,167 °C/s) das amostras como-fabricada e solubilizada; em b) curva com taxas de aquecimento diferentes somente na condição como-fabricada, submetida a taxas de 0,167 e 5 °C/s; em c) conversão da curva de dilatométrica para quantificação de fase, mostrando a evolução do teor de austenita até 900 °C.

As curvas apresentadas mostram duas principais transformações de fase: i) precipitação de intermetálicos durante o aquecimento perto de 500 °C; ii) formação de austenita em alta temperatura durante o aquecimento, perto de 600 °C. Esses resultados indicam uma dependência dilatométrica, tanto em relação à taxa de aquecimento, quanto à direção de fabricação. Utilizando uma taxa de aquecimento baixa (0,1667 °Cs⁻¹, Figura 5-2a, pode-se observar que a contração e a expansão durante as transformações de fase são atenuadas. Esse comportamento pode estar relacionado ao menor superaquecimento e super-resfriamento como forças motrizes para a transformação de fase.

Análise DRX In-situ

XTMS – LNNano-CNPEM

Tratamentos térmicos com DRX in-situ foram realizados para amostras como-fabricadas e solubilizadas a 530, 570, 610, 650 e 670 °C durante 30 minutos. Os resultados na Figura 5-3 evidenciaram que a cinética de reversão isotérmica da austenita seguiu sempre a mesma tendência. Em todos os casos, a condição como-fabricada não é homogênea e apresenta uma fração de volume de austenita retida de $0,03 \pm 0,01$, considerando que, após a solubilização, nenhuma presença discernível de austenita retida tenha sido observada. Os tratamentos de 530 e 570 °C aparentam não ter atingido uma assíntota, sugerindo não ter havido tempo suficiente para uma condição de equilíbrio. Ambas as temperaturas incorreram num processo de reversão com cinética semelhante das curvas de fração austenítica separadas por uma fração de 0,03. Tal diferença foi mantida durante todo o estágio isotérmico em 530 °C. A 610 e 650 °C, ambas as microestruturas evidenciaram transformação semelhantes, tendo como maior porção de fração austenítica, ao longo de todo o tratamento, a condição como-fabricado. No final do estágio isotérmico, as diferenças na fração de volume de austenita estavam dentro de 0,03. A 670 °C, nos primeiros 20 s de transformação, a fração de volume de austenita

aumenta de 0,03 para 0,81 ($\gamma_R + \gamma_r$) e de 0 para 0,85 (γ_r) para as amostras como-fabricada e solubilizada, respectivamente. No ensaio de 670 °C a condição solubilizada, logo no início do tratamento, ultrapassa a fração de austenita na microestrutura em comparação com a como-fabricada. Porém, ao se resfriar, a amostra como-fabricada permanece com cerca de 5 % a mais da quantidade de austenita estabilizada na temperatura ambiente do que a condição inicial de solubilizada. Esses resultados corroboram com os resultados de dilatométrica e reafirmam a divergência de comportamento e cinética de transformação austenítica em uma amostra como-fabricada, produzida por MA.

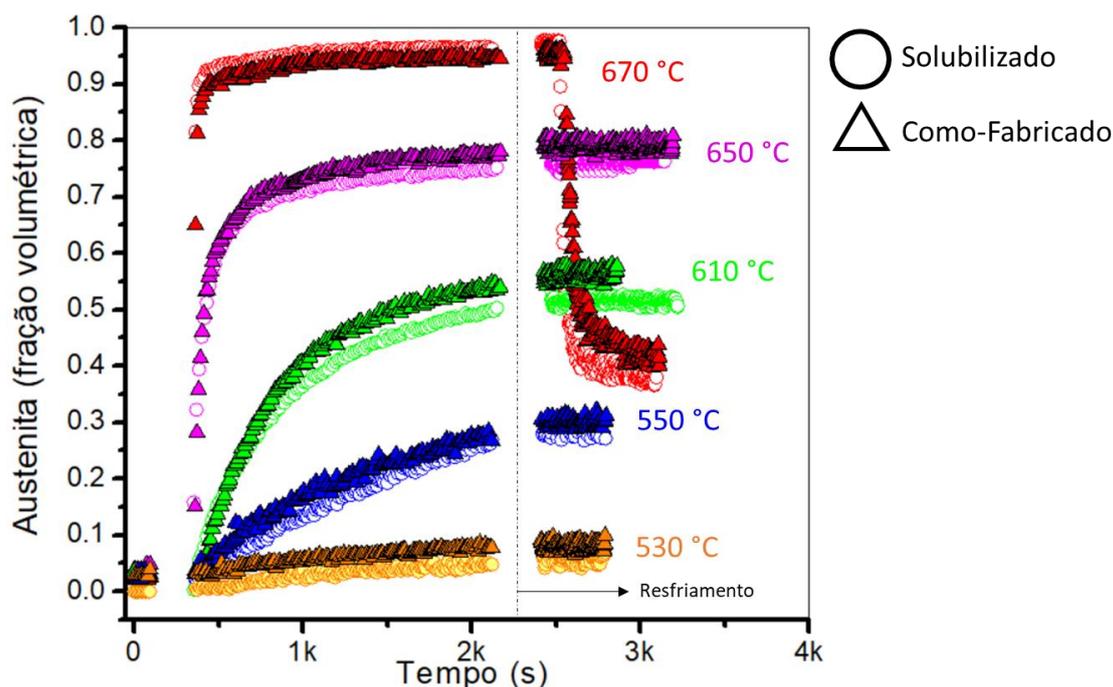


Figura 5-3. Experimento de DRX in-situ de reversão austenítica na linha XTMS para as temperaturas de 530, 570, 610, 650 e 670 °C durante 30 minutos para condições como-fabricada e solubilizada.

Discussão

Pelos resultados obtidos por dilatométrica e DRX da XTMS confirmou-se que há uma diferença no comportamento cinético de austenitização dependente da condição inicial, como-fabricado ou solubilizado. Os resultados mostram que há uma vantagem inicial da condição como-fabricado em relação ao solubilizado, provavelmente devido ao residual de austenita retida. A austenita retida pode atuar como um local prévio para crescimento da austenita reversa (DMITRIEVA et al., 2011). Uma vez que não há austenita retida, ou melhor, esta não fora detectada por uma análise de DRX na condição solubilizada, pode ocorrer uma demora para a nucleação da austenita quando não há

decomposição espinodal. O mesmo pode se refletir numa menor taxa de nucleação. Os resultados mostram que os pontos encontrados de reversão de austenita na condição solubilizada são justamente pontos de nucleação preferencial, como contornos de ripas de martensita e contornos de partículas intermetálicas. Já para a amostra como-fabricada, o padrão aparente de reversão é de ocorrência nas extremidades celulares de solidificação, estrutura típica de FSL. A microsegregação típica interdendrítica ou intercelular da solidificação cria regiões enriquecidas, principalmente de Ni, que facilitam a formação da austenita reversa. Além disso, uma solubilização de 1100°C / 30 min causa um aumento de grão, o que diminui a área de contornos, diminuindo assim as áreas de alta energia que facilitam a nucleação.

As duas microestruturas, como-fabricada e solubilizada, representam rotas de processamento diferentes, sendo que a como-fabricada ilustra um processo similar à soldagem, numa escala micro, com altas velocidades de aquecimento, solidificação e altos gradientes térmicos em geral. Essa microestrutura final é a condição resultando de um processo via FSL. Já a liga solubilizada ilustra uma condição via rota de processamento convencional. Alguns resquícios da manufatura aditiva ainda irão existir na microestrutura, mas um aquecimento a 1100 °C por 30 minutos elimina grande parte dos defeitos e da microsegregação, criando uma condição mais próxima a de um aço produzido por forjamento em alta T. A morfologia final em ambos os casos é distinta: para a condição de como fabricado, uma solidificação rápida fora do equilíbrio termodinâmico, com uma microestrutura refinada (poças de fusão na ordem de 100 µm, células de crescimento com diâmetro na ordem de 1 µm, com variados tamanhos de grãos, em geral de 1 a 10 µm (LIU et al., 2019). Essas microestruturas finas de subgrãos e a segregação refinada de elementos específicos numa estrutura periódica são comprovadamente benéficas à dureza, resistência, ductilidade da liga (LIU et al., 2019).

Alguns pesquisadores apresentam a hipótese de que a transição de crescimento de grão celular em algumas partes da microestrutura pode ser a resposta para a variação do superresfriamento constitucional, sendo que a morfologia de crescimento do grão se dá pela razão do gradiente de temperatura e velocidade de crescimento (G/R) (HEMMATI; OCELÍK; DE HOSSON, 2011; LIU et al., 2019; STEFANESCU, 2015). Soma-se a isso o fato de que também há a relação de solido-líquido ao longo de todo o processo de manufatura aditiva numa escala micro. A literatura mostra a importância de se considerar também o fator de convecção e movimentos de fluidos, bem como a convecção de Marangoni, sendo que a convecção é relevante no efeito de transporte difusivo de

impurezas ou dos constituintes do material .(KHAIRALLAH et al., 2016; KHAIRALLAH; ANDERSON; RUBENCHIK, 2015; LIU et al., 2019; SCHATZ et al., 1999). A literatura mostra que o movimento de convecção e extração de calor do líquido fundido, tendo relação com a convecção de Marangoni, resulta num problema matemático no qual a solução é a formação de uma estrutura perto de uma morfologia pentagonal ou hexagonal, sendo esta a origem do formato da estrutura celular formada por FSL (SCHATZ et al., 1999). A FSL é um método de processamento fora da condição de equilíbrio termodinâmico, tendo uma interface sólido-líquido que pode sofrer instabilidade morfológica enquanto o líquido fundido pode sofrer instabilidade hidrodinâmica, sem contar as altas taxas de aporte e de extração de calor. O super-resfriamento constitucional, instabilidade de interface, tensão superficial de líquido e sólido, e enriquecimento soluto por convecção e movimento de fluido podem ocorrer simultaneamente, dando uma complexidade grande ao sistema FSL (KHAIRALLAH et al., 2016; KHAIRALLAH; ANDERSON; RUBENCHIK, 2015; LIU et al., 2019; SCHATZ et al., 1999; TAN et al., 2017). No entanto, apesar da teoria do super-resfriamento constitucional ser baseada em análise de equilíbrio termodinâmico e os efeitos do processamento de FSL atuarem muito mais fora do equilíbrio, a maioria dos autores utilizam desta teoria para explicar a solidificação, e o modelo parece se encaixar bem aos resultados práticos. Estudos de solidificação rápida trazem um parecer relevante do que resulta da microestrutura oriunda de FSL: a teoria da estabilidade da interface, que pode ser descrita como um colapso periódico entre crescimento colunar celular/dendrítico e o crescimento planar, considerando o super-resfriamento da interface sólido-líquido em função da taxa de crescimento, e a largura da célula inversamente proporcional à velocidade de crescimento (CARRARD et al., 1992; LIU et al., 2019).

O trabalho proposto por Carrard et al. (CARRARD et al., 1992) trazem um importante estudo sobre a morfologia de solidificação em ligas submetidas à solidificação rápida. Há a formação de uma microestrutura similar à de uma liga processada por FSL de estrutura bandeada. A este fenômeno, o trabalho aponta 2 tipos de mecanismos de solidificação e comportamento ao longo do processamento, com regiões sofrendo solidificação do tipo dendrítica, o que seria o análogo ao crescimento celular/dendrítico dentro da morfologia das ligas processadas via FSL, bem como regiões de crescimento planar originadas por meio de um super-resfriamento mais intenso e com velocidades de crescimento maiores (CARRARD et al., 1992). Mostra-se então que, quando há um crescimento totalmente planar, há apenas a formação de uma fase homogênea do ponto

de vista microscópico, que os autores atribuem a uma solidificação sem difusão, e, portanto, livre de microsegregação (CARRARD et al., 1992). Em partes, essa teoria se adequaria ao processamento por FSL, porém, a região de fusão e solidificação a cada ciclo de feixe é muito pequena, sendo a poça de fusão gerada do tamanho da largura do feixe de laser incidido (em geral, $\sim 100 \mu\text{m}$) sobre uma camada pré-aquecida, logo, com gradientes térmicos não tão intensos. Isso faz com que não ocorra o bandeamento propriamente dito, pois não há uma frente de crescimento planar, assim, toda a microestrutura é formada por crescimento dendrítico e celular num processamento FSL, com as direções de crescimento radiais ao centro da poça de fusão. Porém, sabe-se que as regiões com contraste de tonalidade observadas no MEV, dentro dos contornos celulares, oriundas do processamento de FSL, são de fato regiões de rejeição soluto, e que, quando solidificam, não há difusão de elementos desta região para outra no estado sólido visto que o resfriamento é muito rápido. Isso significa que de fato, as regiões enriquecidas de soluto pela manufatura aditiva, são regiões onde houve um “congelamento” do particionamento de soluto durante a solidificação (CARRARD et al., 1992).

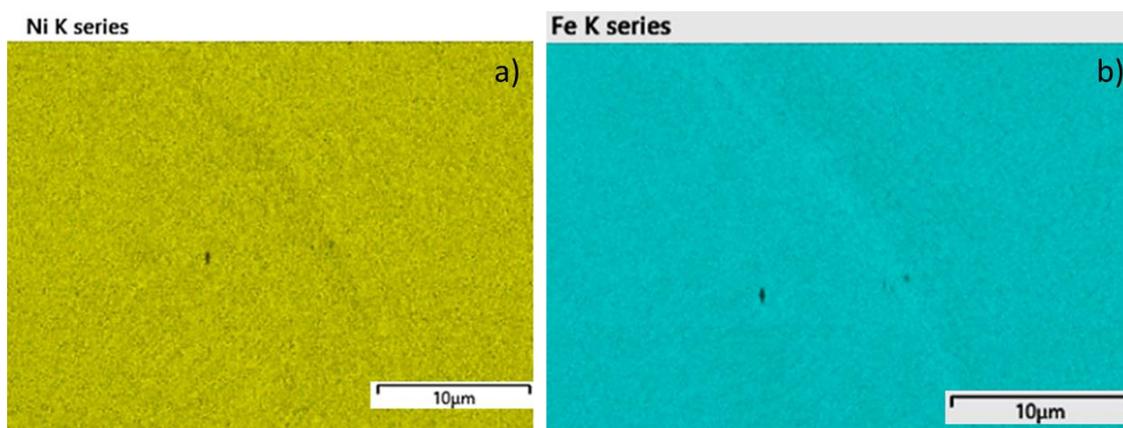


Figura 5-4. Análise de EDS da liga 18Ni fabricada por FSL para estudo do presente trabalho mostrando em: a) mapa composicional de Ni; b) mapa de Fe..

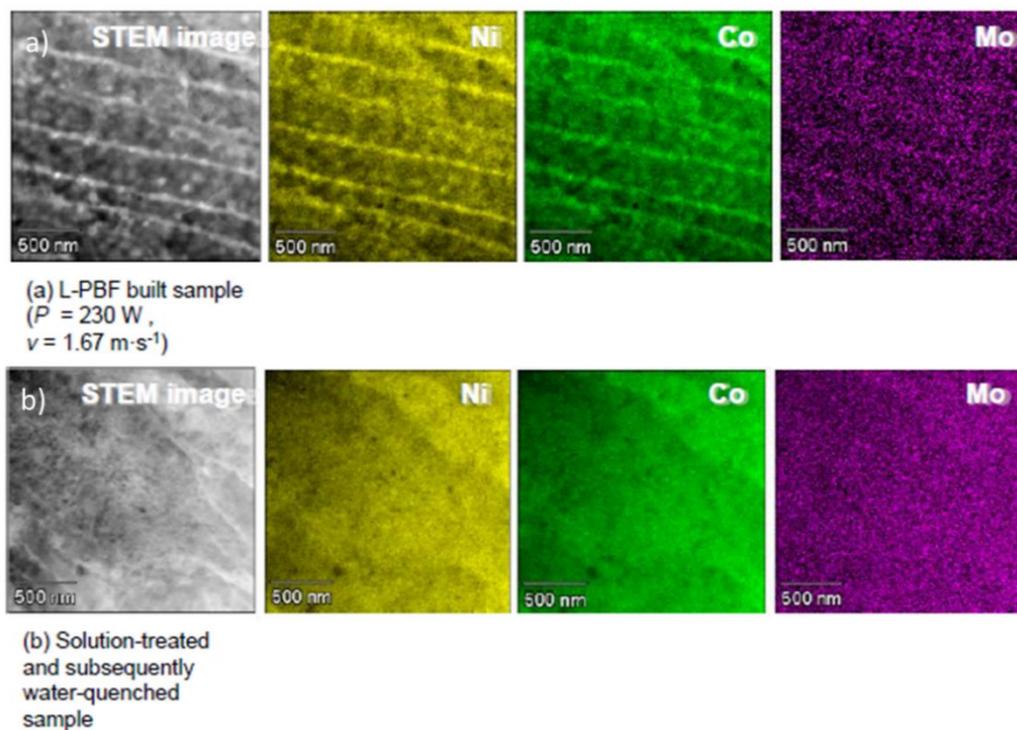


Figura 5-5. Mapas de EDS em aço maraging fabricado por FSL em 2 condições distintas: a) microestrutura de como-fabricada por FSL com potência de 230 W e velocidade de 1,67 m/s; b) microestrutura de amostra fabricada por FSL, seguida de austenitização completa para solubilização, a 1000 °C durante 1 hora, com posterior resfriamento em água para têmpera da liga. Regiões brancas periféricas do crescimento celular mostrando nos mapas de EDS maior concentração de soluto como Ni, Co e Mo (TAKATA et al., 2023). Resquícios de segregação permanecem de forma suave na condição solubilizada.

Neste trabalho, a liga produzida também resultou numa fina dispersão de elementos segregados, não havendo uma homogeneidade microestrutural, como mostrado na Figura 5-4. Isso também fora reportado por outros autores, e, ademais, há uma possível correlação do nível de segregação dentro da região clara observada no MEV, em função do parâmetro de fabricação, sendo que para velocidades de varredura menores e potências maiores do laser, uma maior concentração de soluto é visualizada em ensaios de EDS (TAKATA et al., 2023), o que faz sentido uma vez que o super-resfriamento constitucional é maior para menores gradientes térmicos.

A Figura 5-5 ilustra de forma clara que o nível de segregação nos contornos celulares é fortemente reduzido após um tratamento térmico de solubilização, que no caso do trabalho referenciado foi a 1000 °C. Porém, mesmo após a solubilização, ainda há resquícios de segregação composicional ao longo da microestrutura, mas de forma menos

intensa. Devido a esses fatores composicionais, a condição como fabricada apresenta um processo de nucleação para reversão da austenita antecipado e mais rápido pois conta com diversos pontos potenciais para nucleação, ou seja, pontos de acúmulo de discordâncias, maior número de contornos de baixo ângulo, mais contornos de grão, mais pontos de micro-segregação. Todos esses fatores contribuem para uma formação mais rápida dos núcleos, uma vez que proveem pontos de maior potencial energético para que tal transformação de fase ocorra. Soma-se a isto núcleos pré-existentes de austenita retida para crescimento da austenita reversa, antecipando a cinética de reversão, como mostrado na Figura 3-12. Em contrapartida, a liga solubilizada possui menos deformações internas, menos contornos de grão e menos micro-segregação na microestrutura. Soma-se a isto o fato de também possuir menos austenita retida. Apesar do estágio de nucleação e início de crescimento serem mais rápidos na liga como-fabricada, a condição como solubilizada mostrou uma cinética geral mais rápida de reversão da austenita quando observada a microestrutura do estágio inicial até sua austenitização completa, o que é mostrado na Figura 5-2. Isso mostra que, apesar da microestrutura como-fabricada possuir uma heterogeneidade finamente dispersa devido à MA, ainda assim há um ponto de limite em que há a superação em quantidade de austenita da liga solubilizada quando comparada à como-fabricada.

Em resumo, a condição como-fabricada antecipa a nucleação e inicia o crescimento de forma mais rápida, porém, a austenitização completa do começo ao fim ocorre em um período mais curto na liga solubilizada. A Figura 5-3 mostra parte desse efeito. Para reversões isotérmicas em temperatura constante como aplicadas neste estudo, até a temperatura de 650 °C no tratamento térmico há apenas uma aproximação de quantidades de reversão de austenita entre a condição solubilizada e como-fabricado, sendo que esta última condição permanece com maior quantidade de austenita reversa em todos os tratamentos até 650 °C e durante todo tempo de tratamento, até mesmo depois do resfriamento. Porém, quando a liga foi aquecida a 670 °C, em temperatura de tratamento, a condição solubilizada superou em quantidade de austenita reversa a liga como-fabricada. Após resfriamento, a liga como-fabricada conseguiu estabilizar maior parte da austenita reversa, superando, então, a liga solubilizada em quantidade de austenita reversa. Isso se deve ao fato de a austenita reversa da condição como-fabricada conseguir ser mais enriquecida em Ni do que a liga solubilizada, e esse fato está correlacionado com a heterogeneidade da microestrutura oriunda do processamento FSL.

Nos estágios iniciais de crescimento, a austenita reversa vai avançar à frente da

interface em direção à fase martensítica. Para um aquecimento contínuo lento até a austenitização completa, as interfaces tenderão a possuir diferença de composição química, sendo que o processo se baseará no empobrecimento de elementos da martensita em direção à austenita (STEFANESCU, 2015). Um aquecimento contínuo suficientemente lento implicará numa força motriz de difusão, a ponto da austenita na condição de equilíbrio requerer maiores quantidades de elementos gamagênicos para sua formação quanto menor for a temperatura em relação a Ae_3 (ou seja, quanto mais perto de Ae_3 , menos elemento de liga será necessário para formar e estabilizar a austenita em tratamento térmico. Quanto mais longe de Ae_3 e mais perto de Ae_1 , mais elemento de liga será necessário para a reversão). Isso resultará num gradiente composicional na austenita e na martensita, sendo que a martensita será empobrecida continuamente, até atingir a austenitização completa em Ae_3 (ou Ac_3 num processo fora de equilíbrio), onde a microestrutura nesse instante é de total austenitização, mas com diversos pontos de heterogeneidade devido a esse movimento contínuo e gradual de austenitização se ignorarmos o efeito da temperatura alta para cada porção de austenita formada ao longo do aquecimento e de possibilidade de difusão interna dentro da própria fase austenítica. Para um aquecimento rápido, haverá um super-aquecimento atuante como força motriz para a difusão e formação de fase. Isso causará um enriquecimento menor da austenita e menos gradual, de forma que, quando completar a austenitização, a liga possuirá uma composição mais próxima da inicial quando martensítica. No extremo, quando atingir-se uma velocidade tal qual a interface de crescimento de fase possua a mesma composição, então no caso a transformação $\gamma \leftrightarrow \alpha$ ocorrerá por cisalhamento e não mais por difusão, mantendo exatamente a composição inicial (STEFANESCU, 2015). No caso lento, o potencial químico da interface é igual, mas a composição na interface é distinta. No caso rápido, os potenciais químicos das fases na interface tendem a divergir, mantendo a composição química igual. Neste último caso é quando ocorre falta de movimento de soluto. E isto ocorre quando a transformação se dá de forma massiva, ou seja, displaciva, ou em outras palavras, por cisalhamento (CARVALHO et al., 2013a; CONDE et al., 2019; ESCOBAR et al., 2018).

Uma transformação que é majoritariamente governada por cisalhamento vai resultar em comportamentos similares, independente da microestrutura inicial, uma vez que a microestrutura será forçada a se transformar devido a uma alta diferença de temperatura atuante como força motriz. Porém, quando o mecanismo de reversão atuante é predominantemente por difusão, a divergência de microestrutura inicial irá causar uma

diferenciação na resposta, que é o que foi observado no resultado de Figura 5-2. Para taxa mais alta de 5 °C/s, o comportamento entre liga solubilizada e como-fabricada quase coincide em cinética. Porém, para uma taxa mais lenta de 0,167 °C/s, observa-se a liga solubilizada acelerar em cinética e ultrapassar o teor de austenita da amostra como-fabricada, próximo aos 50 %. Isso reforça o comportamento diferente de capacidade e velocidade de reversão durante o crescimento da austenita.

A estrutura inicial FSL sofre um desaceleramento na reversão a partir de 60 % de fração transformada, justamente devido à heterogeneidade que precisaria ser homogeneizada para pontos onde haja uma menor concentração de elemento de liga. Aumentando assim a temperatura de forma gradual e lenta, os núcleos prévios de austenita retida e novos formados rapidamente começam a crescer. Quando o estágio de crescimento passou do início e beira o intermediário, grande parte de austenita já foi formada, e os núcleos utilizados foram pontos de segregação e de maior teor de elemento de liga. A contraparte desta austenita é uma martensita que possui uma composição em questão de elemento de liga abaixo da composição nominal em sua maior parte. Isso significa que para a austenita continuar crescendo, existem 2 maneiras: i) haver transporte (difusão) de elemento de liga das partes mais internas da austenita para a interface γ/α , ou ii) um incremento de temperatura tal qual exija um menor teor de elemento de liga da austenita no equilíbrio para que mais austenita seja formada na frente de interface. Quando o aumento de temperatura se der de tal forma que chegue próximo ao da composição na frente da interface, então a martensita na frente da interface consegue se transformar para austenita com pouca difusão de elementos de forma a enriquecê-la. Esse estágio já seria próximo ao final da austenitização, onde só restaram pequenas ilhas de martensita depletadas de soluto e ainda assim se transformarão em austenita ao atingir-se Ae_3 . É por isso que a condição solubilizada possui uma cinética mais rápida de reversão austenítica num processo puramente difusivo, porque a liga como-fabricada possui segregação interna que atua “aprisionando” (devido à difusão lenta) os elementos no interior da austenita formada no estágio inicial da reversão. Este efeito é observado mais nitidamente quando se vê a evolução microestrutural, como mostrado na Figura 5-6. Nota-se em (c) que o início de reversão da austenita (1 ciclo) ocorre de forma dispersa e com um inter-espacamento com baixo desvio padrão, ou seja, os núcleos possuem uma distância (livre caminho) próximo da média. Num estágio avançado de crescimento (após 6 ciclos) em (f), já com 81 % de austenita reversa, nota-se que não há um crescimento maciço que consome ou tangencia outras ilhas de austenita. Na verdade, todos os

pequenos núcleos em (c) parecem crescer de forma quase igual e proporcional, gerando a microestrutura em (g). Em contrapartida, uma liga FSL solubilizada ou fundida apresenta um mecanismo de reversão um pouco diferente, como mostrado na Figura 5-7, onde algumas ilhas de austenita crescem mais do que outras, formando blocos ou mesmo tangenciando e unindo blocos de crescimento austenítico.

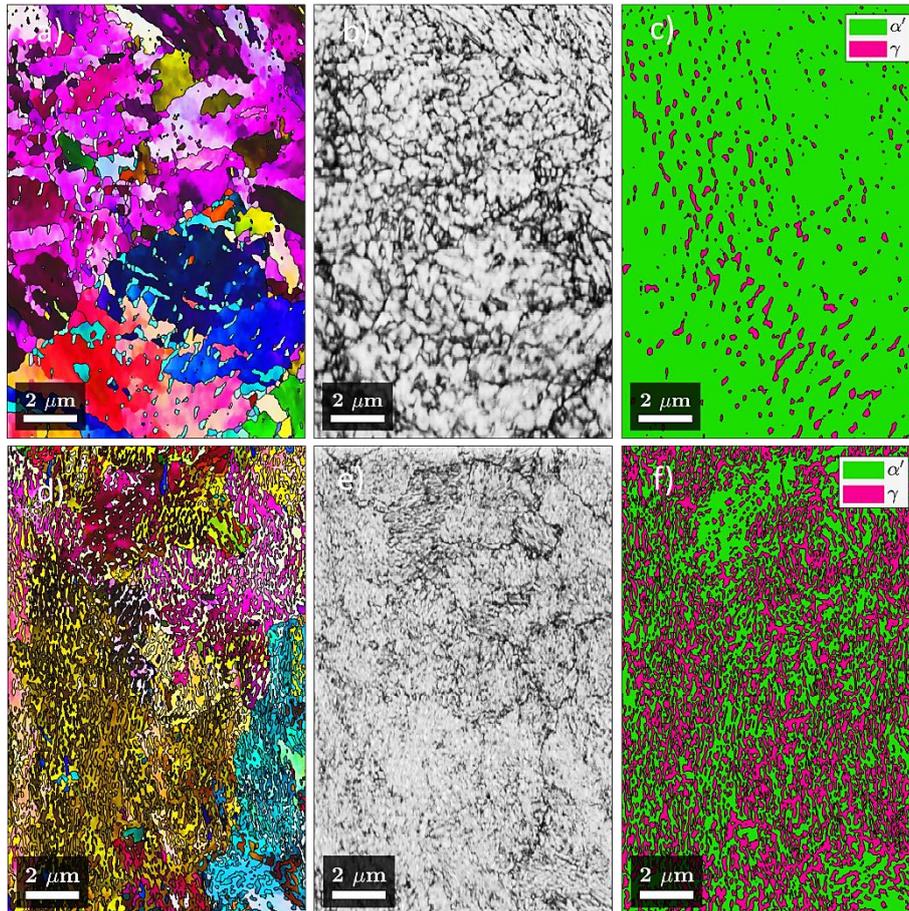


Figura 5-6. Análise de EBSD na liga 18Ni como-fabricada submetida a tratamento térmico cíclico. A imagem mostra resultado de IPF, mapa de banda de contraste e mapa de fase para as condições de 1 ciclo (a-c) e 6 ciclos (d-f) a 710 °C/1 min.

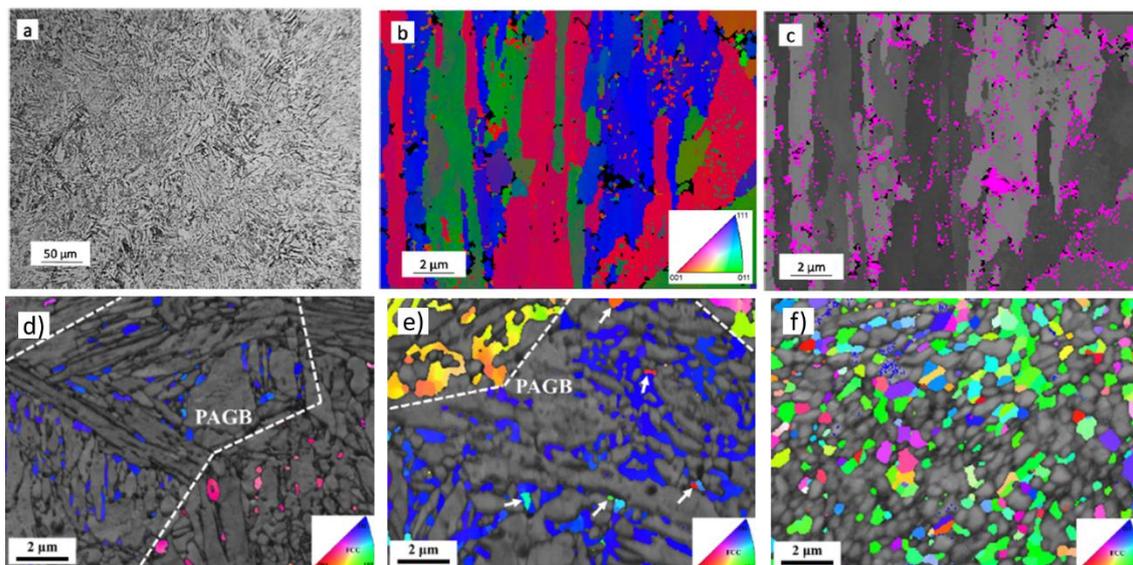


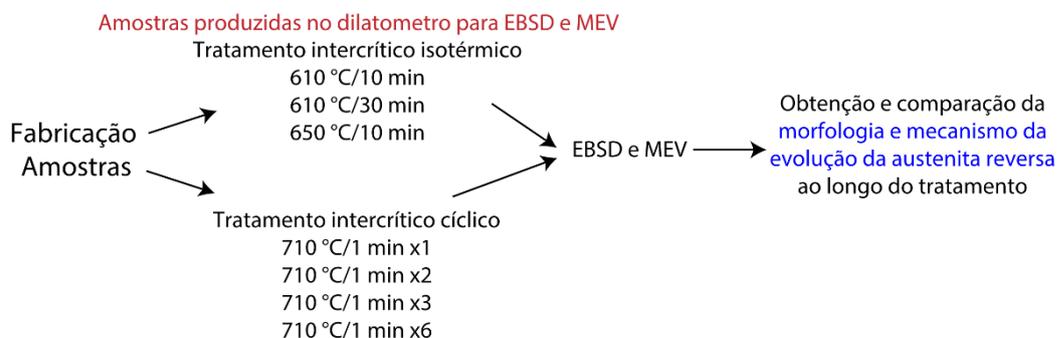
Figura 5-7. Evolução da reversão austenítica. De a)-c) liga 18Ni produzida por FSL submetida a solubilização a 815 °C/30 min adaptado de (CASATI et al., 2016). Em a) imagem de microscopia ótica após solubilização; b) mapa IPF resultante da análise de EBSD, juntamente com c) mapa de fases, mostrando em rosa a fase austenítica. Austenita reversa numa liga solubilizada majoritariamente tem sua formação em contornos de bloco martensítico. De d)-f) liga fundida contendo Mn (Fe-0.28C-6.22Mn-1.57Si) mostrando reversão austenítica progressiva ao longo de tratamentos térmicos de d) 500 °C; e) 670 °C; f) 670 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/s (YANG; WU; YI, 2019).

Para a liga FSL solubilizada, sugere-se que a formação da austenita reversa ocorra nos contornos de ripa e bloco de martensita (CASATI et al., 2016). Isso leva à admitir que haja de fato uma distribuição quase periódica de elementos de liga, ou seja, uma segregação composicional não aleatória, e que depois de formadas ilhas de austenita, a difusão de seu interior, para efeito de homogeneização ou mesmo de expansão de frente de interface austenítica, não ocorre com facilidade. Para taxas de aquecimento maiores, uma transição de transformação de fase é esperada, de difusional para displaciva, diminuindo a dependência da difusão de elementos de liga. Neste quadro, as temperaturas de superação cinética de austenitização foram elevadas entre as condições como-fabricado e solubilizada. Espera-se que para alguma taxa maior que 5 °C/s não haja diferenciação cinética caso a transformação austenítica se dê de forma completamente displaciva.

Por fim, nota-se que para uma taxa de aquecimento de 5 °C/s, a transformação inicial de reversão começa primeiro na liga como-fabricada, e depois na solubilizada, sendo que ambas as condições finalizam a austenitização completa em temperaturas muito próximas. Ou seja, o campo intercrítico de tratamento da amostra como-fabricada

é ampliado quando comparado com a amostra solubilizada (um maior ΔT entre Ae_3 e Ae_1 do que a condição solubilizada).

5.2. Objetivo Específico 2 – Mecanismo de nucleação e transformação $\alpha \rightarrow \gamma$



Caracterização Microestrutural Isotérmica

O resultado da micrografia da liga como-fabricada está na Figura 5-8. Nota-se que o padrão de deposição segue 67° de rotação entre as camadas, o que é comum de acordo com a literatura. Confirma-se os parâmetros desejadas para a fabricação com diâmetro de da possa de fusão de aproximadamente $100\ \mu\text{m}$, e espessura de camada de $50\ \mu\text{m}$ também observados na Figura 5-8d. O padrão da microestrutura é típico de fabricação por FSL, com “poços de fusão”, e dentro dessas estruturas a formação de células e colunas, oriundas da solidificação direcional típica deste processamento. A solidificação se dá majoritariamente na morfologia celular, onde há rápida frente de solidificação com um gradiente térmico alto. A Figura 5-9 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura com os detalhes da microestrutura como-fabricada, confirmando todos os aspectos visualizados nas imagens do ótico. O aspecto colunar é visível apenas quando há um corte na seção transversal do crescimento celular, como mostrado na Figura 5-10. (BERMINGHAM et al., 2020). O padrão colunar ou alongado seriam apenas um corte transversal das células, como mostrado na Figura 5-10. Há também a formação de óxido de titânio, indicado por análise de EDS, mostrado na Figura 5-11.

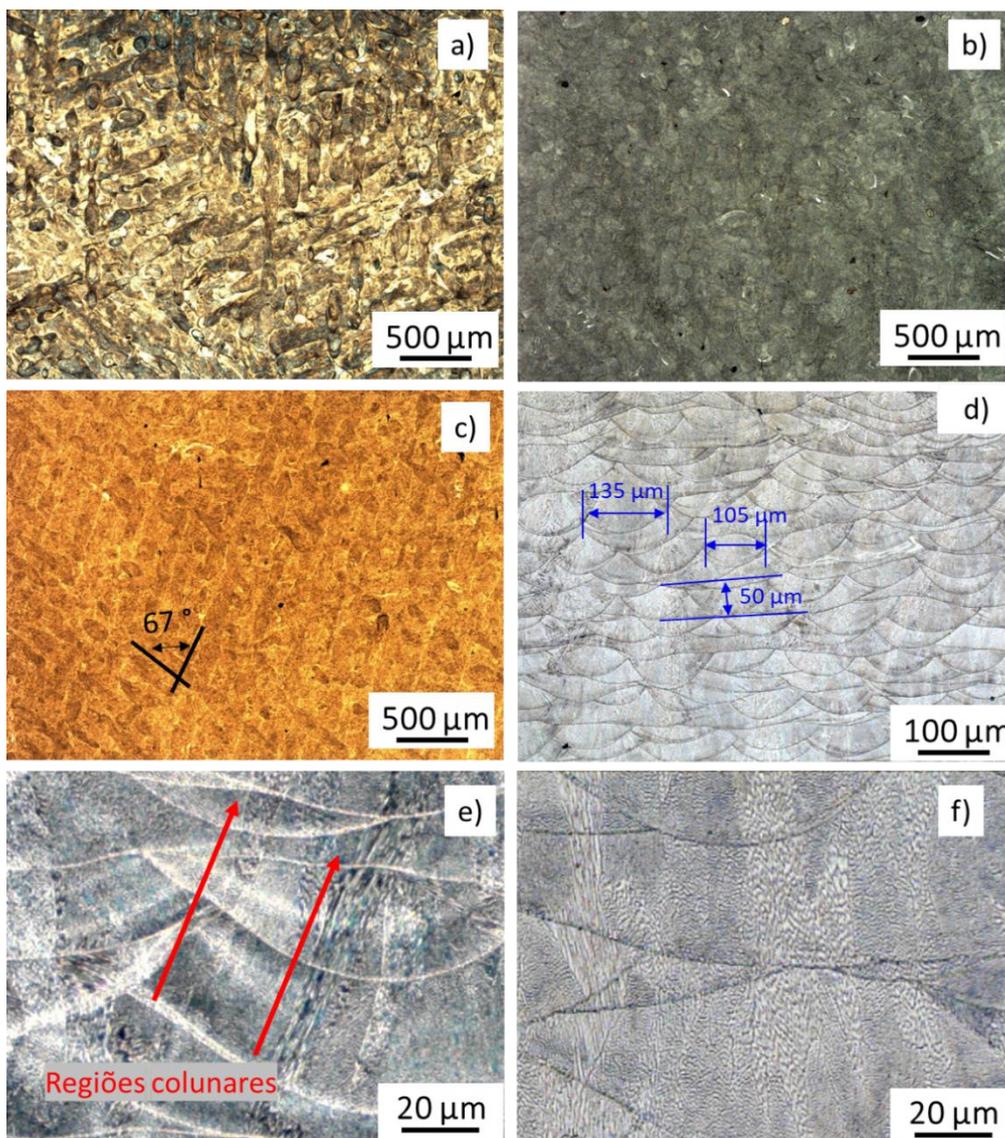


Figura 5-8. Condição como-fabricada mostrando as trilhas da poça de fusão. Vista superior (direção de fabricação) nas imagens a), b) e c); Vista transversal (direção perpendicular a de fabricação) em d), e) e f). Tamanho de camada de aproximadamente 50 μm. Feixe do laser incidente de aproximadamente 100 μm.

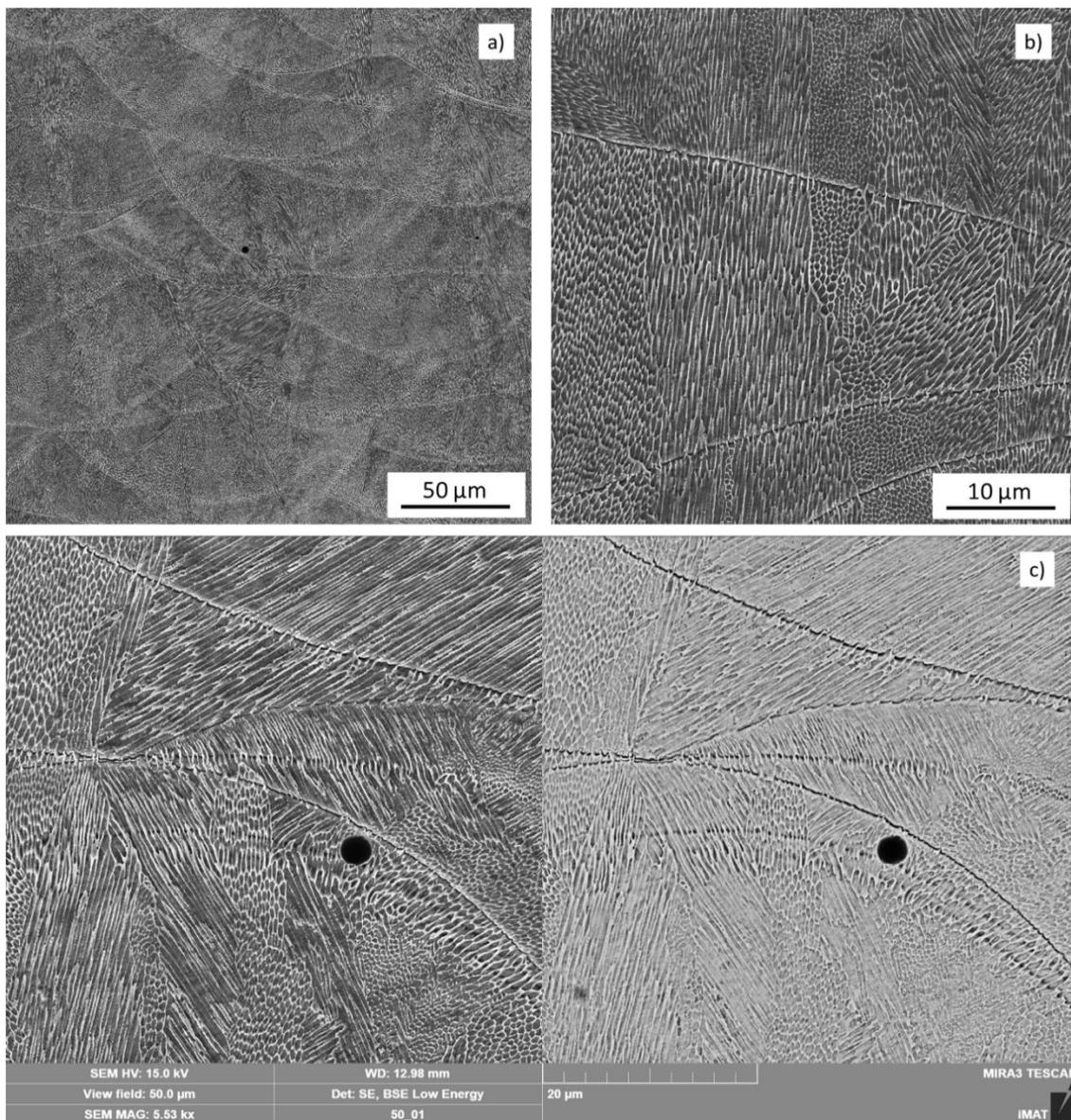


Figura 5-9. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da condição como-fabricado mostrando o padrão de formação de células e colunas.

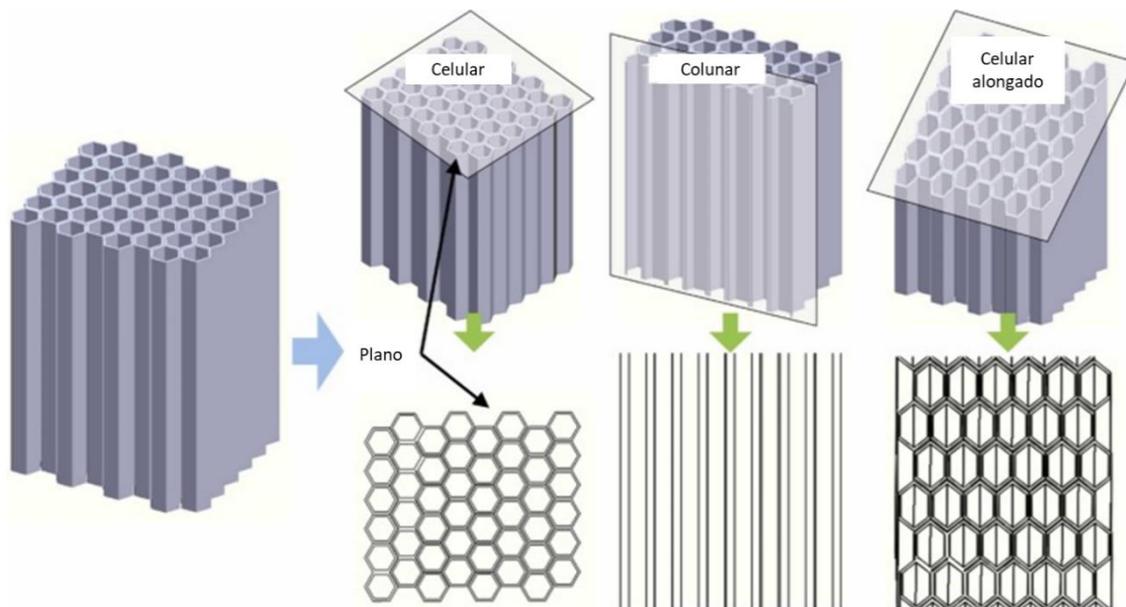


Figura 5-10. Padrão de formação de microestrutura oriunda do processo de FSL. Adaptado de (BAI et al., 2022).

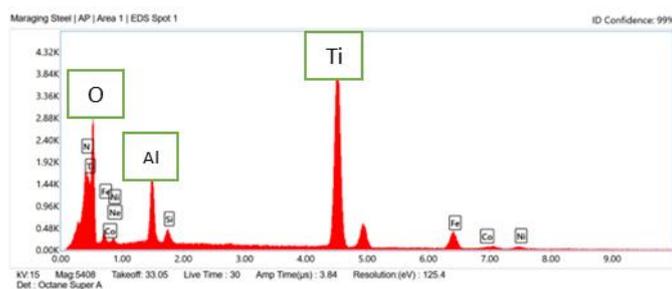
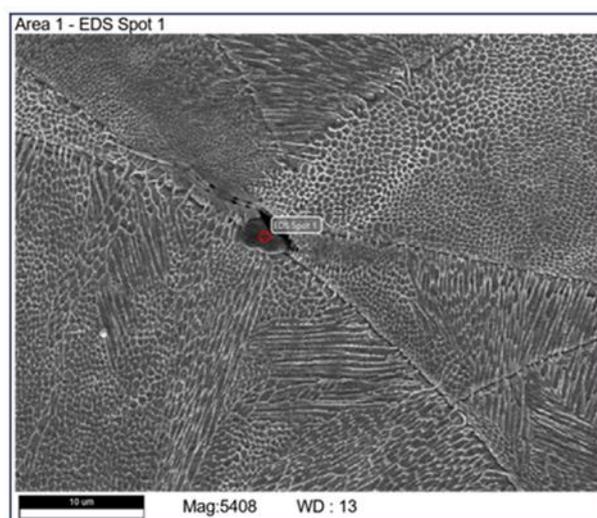


Figura 5-11. EDS realizado na microestrutura da amostra 18Ni em condição como-fabricada, revelando a presença e formação de óxido de titânio oriundos do processamento.

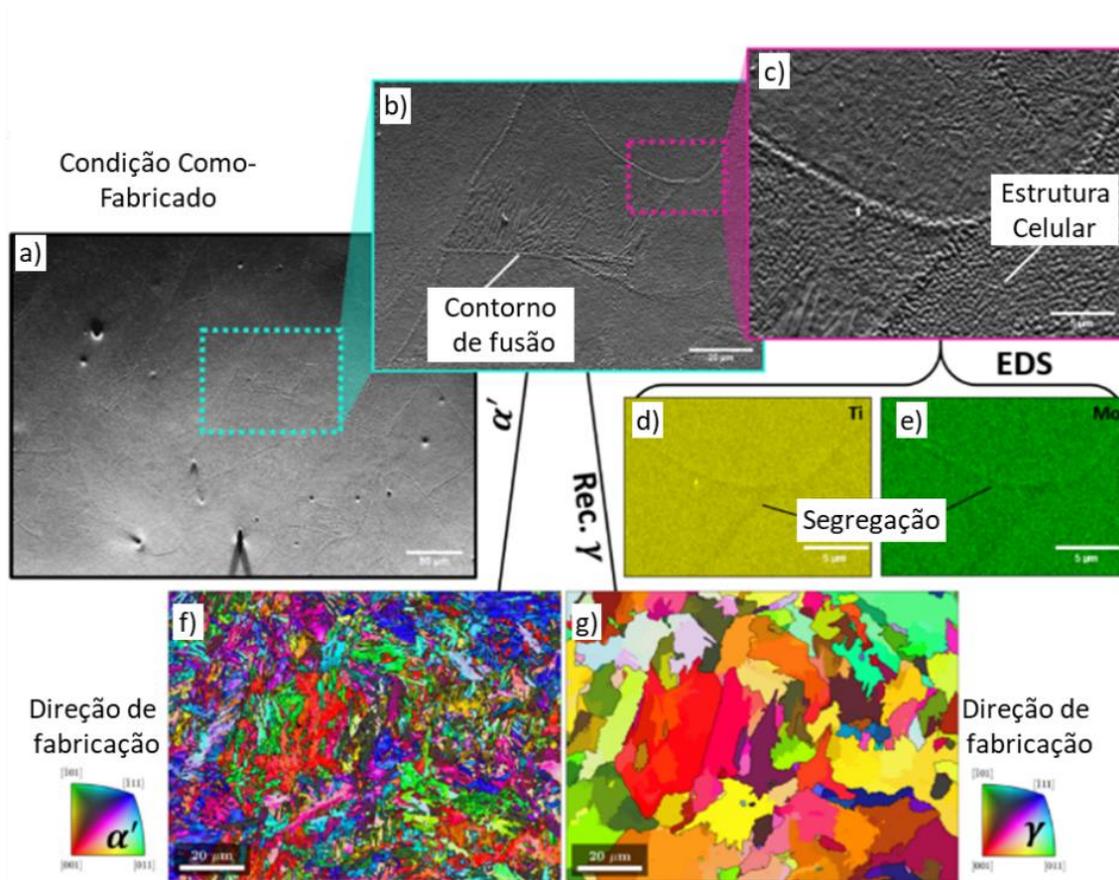


Figura 5-12. Condição como-fabricado mostrando as trilhas da poça de fusão e detalhes de limites com MEV, EDS e EBSD. Imagens em a), b) e c) são MEVs detalhando a microestrutura. Figuras de polo inversas das imagens f) e g) referentes a imagem c). Figura g) representa a simulação do grão parental austenítico prévio de f).

Aspectos detalhados da condição como-fabricado são revelados com imagens do MEV na Figura 5-12, EBSD e EDS. A Figura 5-12 mostra a microestrutura com magnificação relativa baixa, média e alta, juntamente com análises de EDS e duas figuras de polo inverso (IPF) a partir de dados de EBSD. A imagem de MEV de baixa magnificação mostra uma microestrutura fina com linhas de limite suaves da trilha da poça fundida anterior e alguns defeitos, como poros esféricos e partículas. Na ampliação média e alta, uma visão mais detalhada do contorno da trilha da poça de fusão, características celulares são vistas. As análises de EDS sugerem falta de homogeneidade da microestrutura mostrando menor intensidade do sinal de Ti e Mo da espectroscopia ao longo da faixa de contorno fundido. Apesar da literatura apontar em muitos casos homogeneidade de composição química após fabricação via FSL, o que parece acontecer é uma fina heterogeneidade, principalmente nos contornos das poças de fusão, o que se

mostra pelo EDS como na Figura 5-12 d) e e) de análise de Ti e Mo. A região de contorno de fusão é, em geral, a primeira região a se solidificar. Na Figura 5-12 f) e g), a análise de EBSD mostra a microestrutura contrastante da martensita formada f) e sua simulação do grão parental austenítico prévio g) (grão prévio austenítico). Nota-se com esse resultado que o tamanho médio de grão austenítico fica em torno de 20 μm , enquanto a ripa de martensita apresenta um tamanho médio em torno de 5 μm . A microestrutura fina formada após FSL é resultado de uma alta velocidade de resfriamento, oriunda do processo por causa da forte extração de calor devido o material adjacente. Assim sendo, uma fina microestrutura é formada, geralmente possuindo estrutura celular (crescimento perpendicular à direção de fabricação) perto do fundo da poça de fusão, aparentando numa seção transversal estruturas de coluna. A morfologia de solidificação, sua direção ocorre pelo caminho onde acontece mais rapidamente a extração de calor. Portanto, no centro da poça, a estrutura celular é oriunda de uma solidificação celular perpendicular à direção de fabricação. A poça de fusão tem uma geometria semiesférica, e os crescimento na periferia ocorre de forma radial, ou seja, em direção ao centro da poça de fusão. Devido à altos gradientes térmicos nessa região, a solidificação pode ocorrer também de forma dendrítica. Essa relação de gradiente térmico (G) e velocidade de solidificação (V) está mostrada na Figura 5-13, indicando qual será a morfologia de solidificação da microestrutura em questão. Essa morfologia do centro e bordas da poça é bem mostrada na Figura 5-14a e Figura 5-14c. Por isso quando se toma a microestrutura perpendicular à direção de fabricação, observa-se, em geral, colunas perto do contorno do fundo e nas laterais da poça de fusão, e no meio da poça observa-se células ou células alongadas (com uma angulação de crescimento), assim como visto na Figura 5-14a.

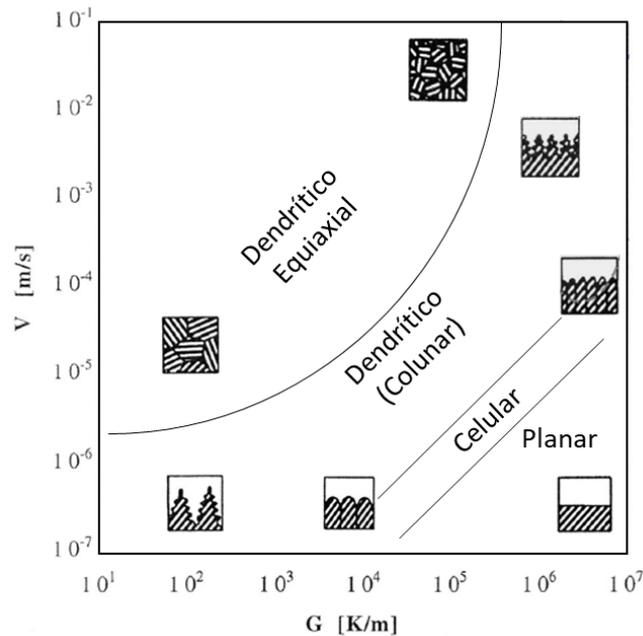


Figura 5-13. Morfologia de crescimento de cristal em função da concentração (C_0), gradiente térmico (G) e velocidade de solidificação (V). Adaptado de (Bermingham et al., 2020).

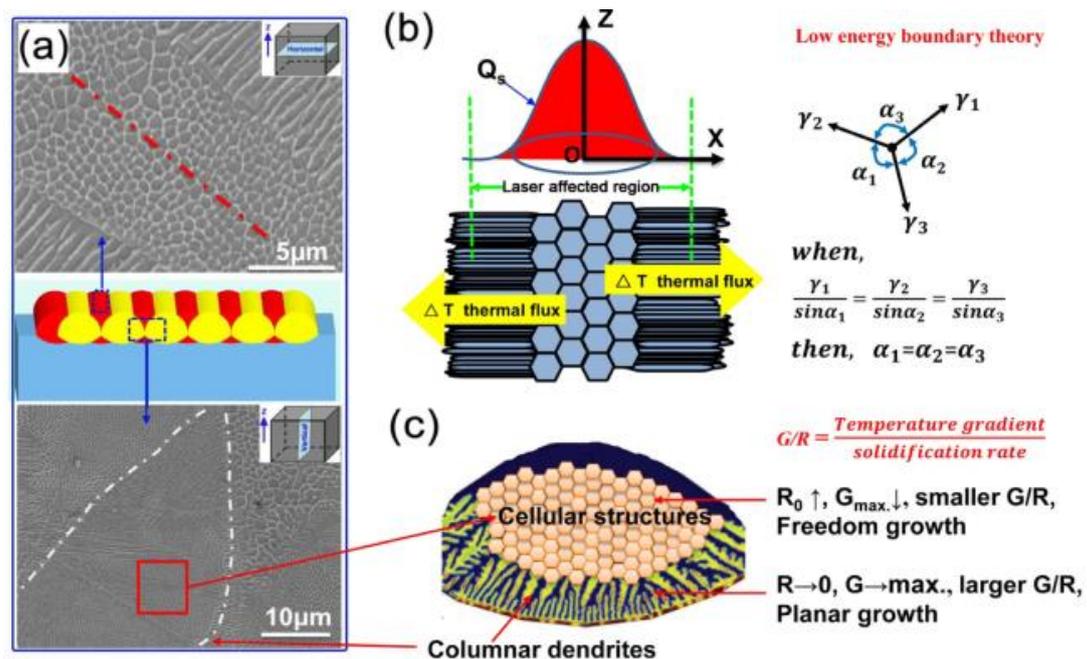


Figura 5-14. Análises da evolução microestrutural de amostra como-fabricados por FSL: (a) as morfologias características das seções transversais horizontais (perpendicular à direção de fabricação) e verticais (paralelo à direção de fabricação); (b) esquema ilustrativo do aporte térmico Q_s na amostra, e o fluxo de calor, ou seja, sentido da extração de calor para solidificação gerando cristais celulares e cristais aciculares alongados; (c) as análises esquemáticas e do mecanismo de formação das microestruturas na poça de fusão. (TAN et al., 2017).

Os tratamentos térmicos que se seguiram à análise microestrutural foram utilizados

para lançar luz na evolução da reversão austenítica, ou seja, são etapas da evolução e crescimento da fase austenítica, além de se buscar entender o efeito que a microestrutura como-fabricada final de uma peça produzida por FSL pode causar no processo de reversão austenítica. Após a realização de tais tratamentos térmicos, foi feita uma análise microscópica ótica. Porém a microestrutura é fina o suficiente para não haver distinção pós-tratamentos no microscópio ótico. Imagens de MEV foram então obtidas para análise microestrutural, ainda revelando uma microestrutura fina e os resultados são apresentados a seguir na Figura 5-15.

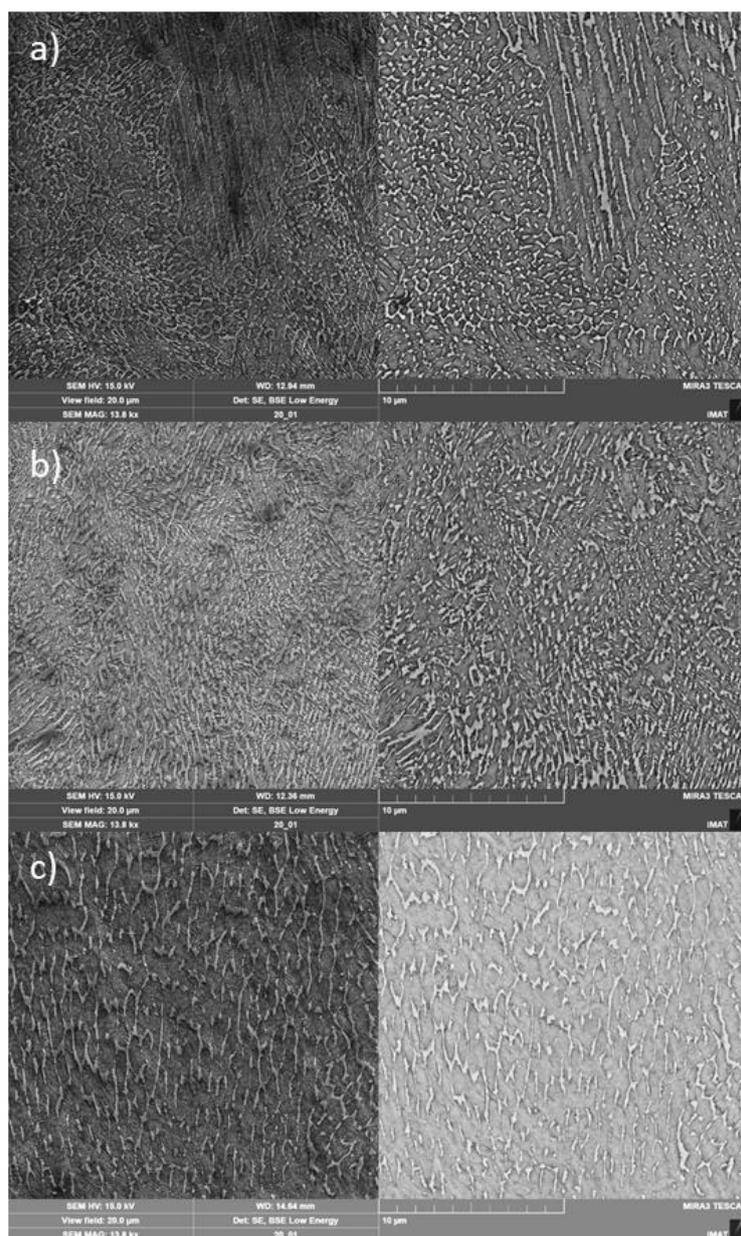


Figura 5-15. Micrografias eletrônica de varredura de amostras como-fabricada tratadas posteriormente de forma isotérmica a: a) 610 °C/10 min; b) 610 °C/30 min; c) 650 °C/10 min.

A Figura 5-15 mostra a evolução da microestrutura em relação ao tempo e temperatura, uma vez que maiores tempos e a transição de 610 para 650 °C resultaram em maior quantidade de reversão austenítica, a priori em alta temperatura, de acordo com o resultado obtido pelo DRX mostrado na Figura 5-16. O resultado obtido na Figura 5-15 mostra um engrossamento dos contornos celulares e colunares de como-fabricado para 610 °C/10 min (a) e, posteriormente, de 610 °C/10 min para 610 °C/30 min como mostrado em b). Ambas as condições 610 °C de 10 e 30 minutos demonstram um engrossamento progressivo de tais contornos, sem que necessariamente estes sejam austenita reversa. Há uma mudança de padrão quando se aumenta a temperatura para 650 °C, onde o padrão celular e colunar é quebrado, e existe o que parece ser uma formação desse padrão de contorno para além das células e colunas.

DRX in-situ: PETRA III – DESY

Neste experimento, amostras de 18Ni fabricadas por MA foram cicladas de 1 a 6 ciclos até 710 °C durante 1 minuto e depois resfriadas para se analisar o comportamento da austenita e sua evolução. Isto foi feito para posteriormente analisar a evolução ciclo a ciclo do estado inicial, formação, crescimento e estabilização da austenita por meio de estudos micrográficos. O resultado segue na Figura 5-16, onde em a) tem-se o padrão de difração em anel de Debye-Scherrer do experimento, em b) a especificação da difração da martensita e em c) da austenita e possíveis precipitados. Em d) o aumento progressivo da austenita pelo processo de reversão austenítica no patamar a 710 °C. Entre todos os ciclos nota-se também a perda parcial de austenita ao se resfriar a amostra, confirmando a formação de martensita a cada ciclo. Do primeiro ciclo ao sexto houve uma transição de modo de transformação martensítica, sendo que nos primeiros ciclos a transformação se mostra mais abrupta, sugerindo-se uma transformação majoritariamente displaciva. Em contrapartida, no 5° e 6° ciclo a queda da fração austenítica na Figura 5-16 é mais suave, sugerindo uma transformação majoritariamente difusional. É importante notar também que, a cada ciclo, a austenita fica cada vez mais estável devido à difusão de elementos austenitizantes. Depois de 6 ciclos a fração de austenita reversa na amostra se aproxima de 80 %, perfazendo um tempo total de tratamento térmico de apenas 40 min.

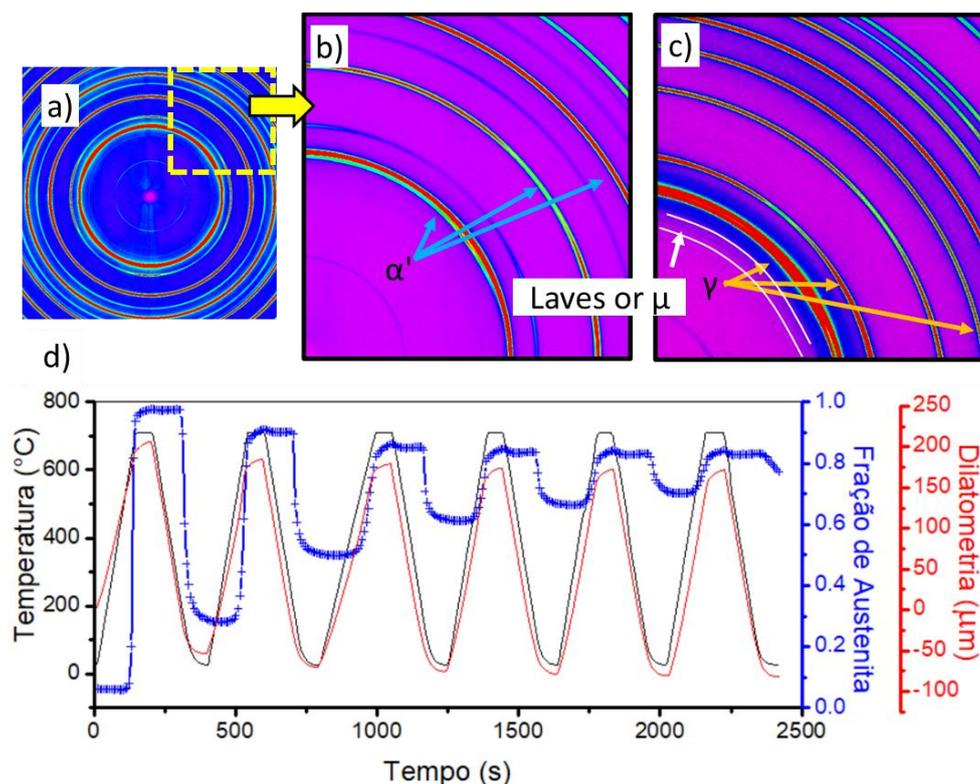


Figura 5-16. Reversão de austenita resolvida no tempo de DRX in-situ de 18Ni a 710 °C/1 min x 6 vezes de ciclo rápido. Em a) imagem de difração 2D dos anéis de Debye-Scherrer; b) detalhes dos anéis de difração da martensita; c) detalhes dos anéis de difração da austenita; d) análises de fração de fase de austenita, dilatométrica e variação de temperatura durante o tratamento de ciclagem com uma área ampliada detalhada do terceiro pico.

Caraterização Microestrutural Cíclico

Após os resultados de DRX in-situ, realizou-se então as micrografias da condição ciclada a 710 °C. Na Figura 5-17 tem-se um MEV da superfície sem ataque de reagente químico algum, mostrando apenas a morfologia da superfície. Nota-se que, conforme os ciclos foram aumentando (de a) a d)), há um aumento da rugosidade. Esse fenômeno é conhecido como alívio de tensões superficiais de acordo a literatura (SHIRAZI et al., 2018) quando se aumenta o número de ciclos, observada pela deformação, livre expansão e contração da superfície na Figura 5-17d, de 6 ciclos, em contraste com a Figura 5-17a.

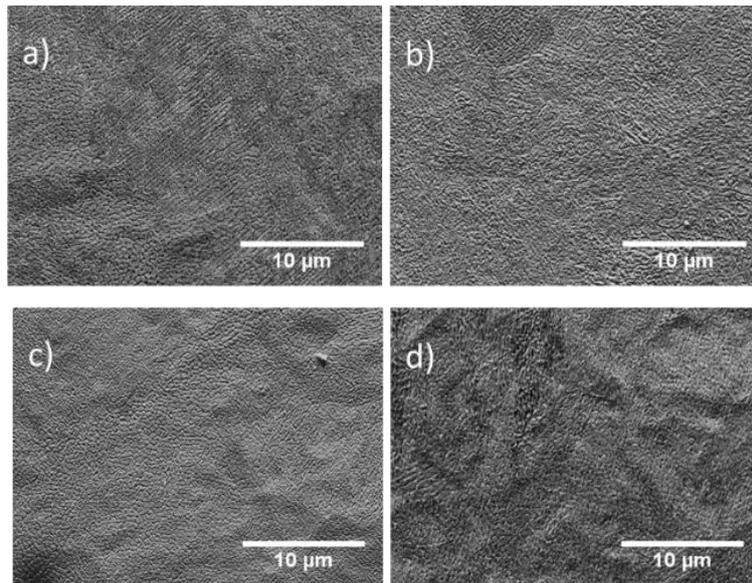


Figura 5-17. MEV realizado nas amostras tratadas: a) 710 °C/1 min x1; b) 710 °C/1 min x2; c) 710 °C/1 min x3; d) 710 °C/1 min x6.

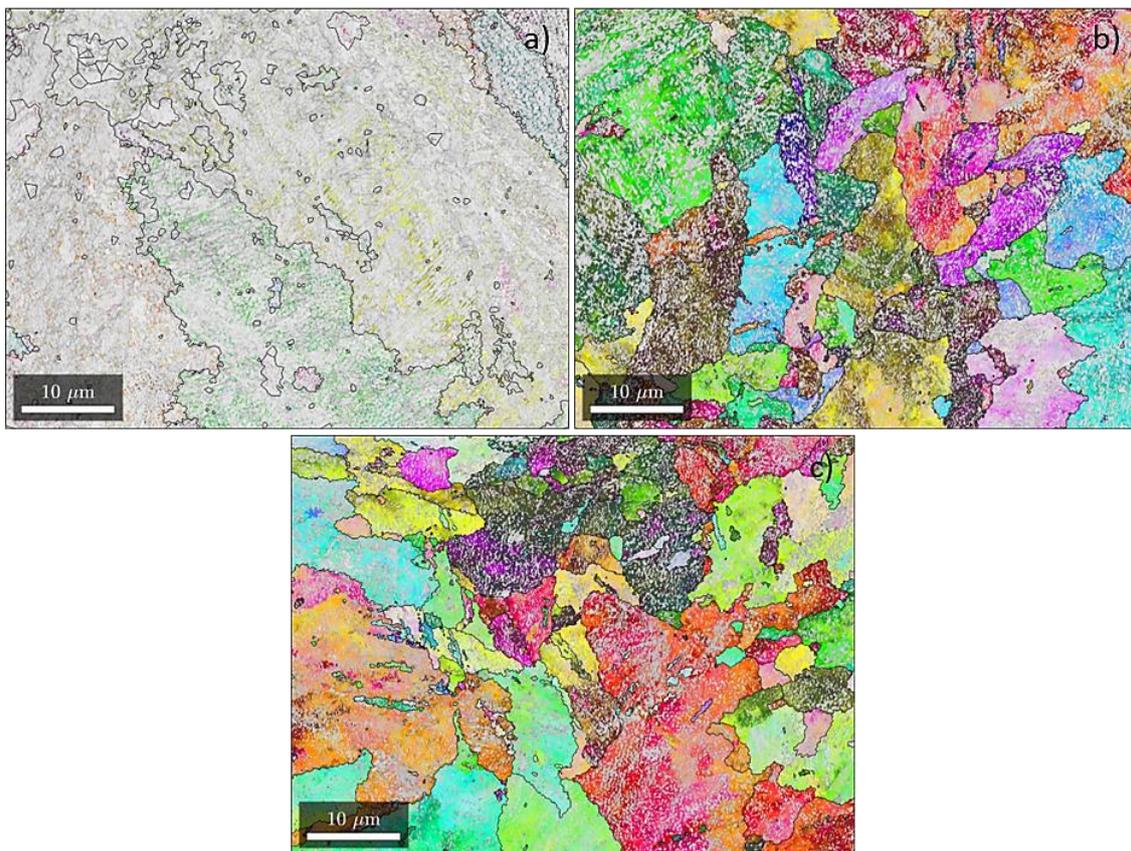


Figura 5-18. Imagens de figura de polo inversa (IPF) resultantes da análise de EBSD de alta resolução mostrando colorida a fase austenítica dentro da microestrutura e sua evolução progressiva com ciclos de 710 °C/1 min. Em a) 1 ciclo de 710 °C por 1 min; b) 2 ciclos de 710 °C por 1 min; c) 6 ciclos de 710 °C por 1 min.

A Figura 5-18 mostra a evolução da austenita nos ciclos de 710 °C de 1 minuto por meio das imagens de IPF da análise de EBSD. Esse resultado fornece um argumento que

corroborar com as imagens de MEV na Figura 5-15, a qual sugeria um aparente crescimento de austenita nos contornos celulares e colunares. O resultado de DRX obtido na linha PETRA III da Figura 5-16 mostra uma quantidade de austenita de 25 % após 1 ciclo de 710 °C/1 min. Isso significa que um quarto da microestrutura se torna austenítica. A imagem de IPF mostra uma austenita reversa muito fina e distribuída ao longo dos contornos dendríticos e celulares como mostrado na Figura 5-18a. Já após o segundo ciclo (Figura 5-18b), a matriz se torna austenítica, atingindo 55 % de austenita. Nessa proporção, a imagem mostra uma quantidade significativa de austenita, dominante sobre a matriz, e pequenas ilhas cinzas que representam a martensita residual ao longo da fase austenítica. Após o sexto ciclo (Figura 5-18c), os grãos austeníticos aumentam e há uma dispersão menor de martensita, ou seja, uma aglomeração e globulização da martensita, que a esta altura, devido à segregação de elementos de liga, principalmente níquel, da martensita para a austenita. A martensita empobreceu provavelmente a ponto de não sofrer mais efeito de têmpera, ou seja, não há mais a formação de martensita, e sim de apenas ferrita.

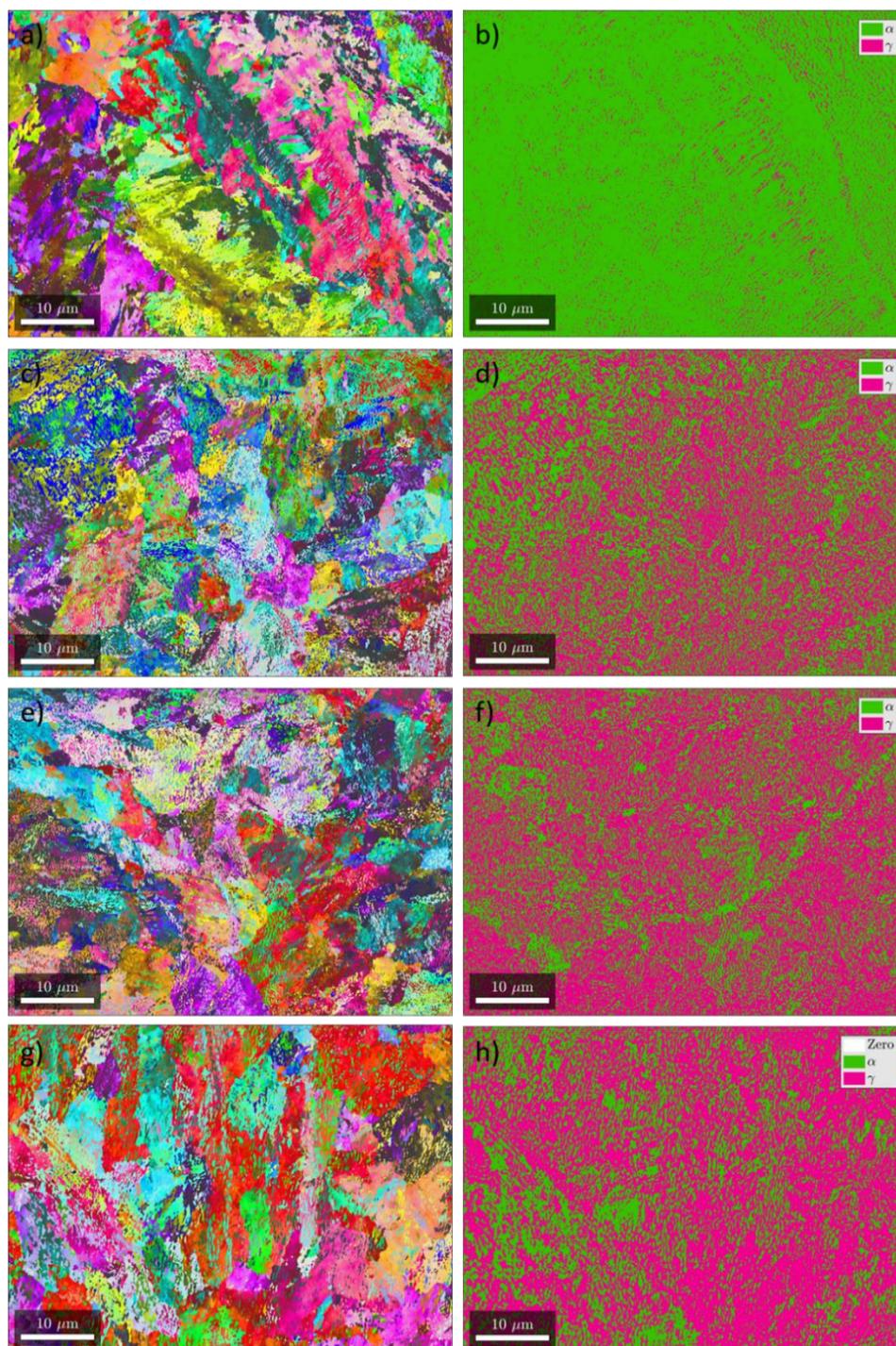


Figura 5-19. Imagens de IPF e de fase mostrando a evolução da reversão da austenita em tratamento térmico cíclico a 710 °C/1 min. As imagens revelam os pontos iniciais preferências de reversão da austenita, seguidos de seu crescimento e domínio sobre a matriz do aço. Tendência final de globulização da martensita. Em a)-b) 1 ciclo; c)-d) 2 ciclos; e)-f) 3 ciclos; g)-h) 6 ciclos.

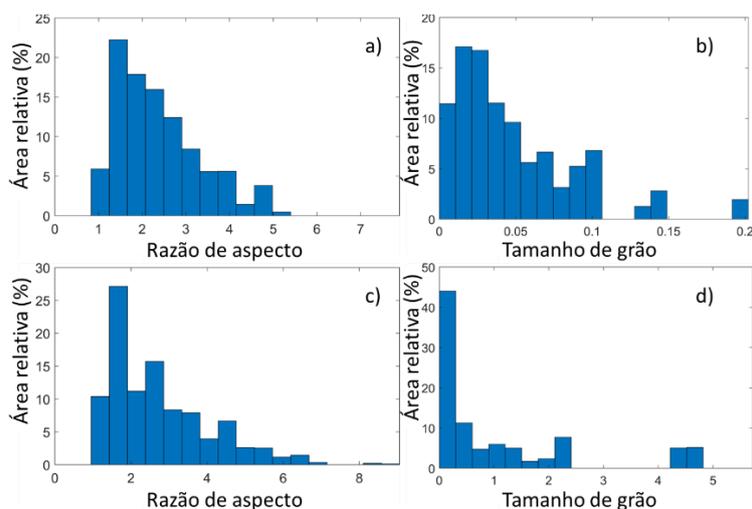


Figura 5-20. Comparação entre 1 ciclo e 6 ciclos em relação ao parâmetro de área de grão e razão de aspecto da fase austenita (alongamento de grão). Em a-b condição de 1 ciclo a 710 °C/1 min; em c-d condição de 6 ciclos a 710 °C/1 min. Resultados mostram que para 1 ciclo, há uma menor razão de aspecto, ou seja, grãos menos alongados do que depois de 6 ciclos, devido ao aumento da austenita e consumo dos grãos menores martensíticos. Ademais, ciclagem até 6x causa um aumento de grão em comparação com 1 ciclo apenas.

A Figura 5-19 mostra um resultado importante em relação à formação e crescimento da austenita reversa. Nota-se que há uma forte relação da microestrutura oriunda de fabricação FSL em comparação com uma microestrutura fabricada por rotas convencionais. Na Figura 5-19b, nota-se a reversão fina da austenita nos contornos colunares e celulares, o que já havia sido mostrado na Figura 5-18, mas agora com mais clareza dentro do mapa de fases apenas. Isso se conclui a partir da Figura 5-20a, condição da microestrutura após 1 ciclo de 710 °C/1 min, formando uma austenita com valor médio de razão de aspecto de 2,48. Da Figura 5-20b e Figura 5-20d, nota-se que houve um aumento da maior razão de aspecto do mapa de EBSD do valor de 5 para 9, de 1 a 6 ciclos. Já para uma condição solubilizada, há uma menor formação de austenita. Além disso, devido à solubilização a 1100 °C/30 min, esperava-se crescimento de grão e uma provável nucleação da austenita no contorno de grão ou pontos triplos. Os resultados de EBSD também mostraram um importante aspecto em relação à ciclagem e reversão da austenita em se tratando de razão de aspecto (ou seja, relação de altura x largura do grão) e área do grão apenas da fase austenita. A Figura 5-20 mostra a comparação de 1 ciclo (Figura 5-20a-b) com 6 ciclos (Figura 5-20c-d). Nota-se que inicialmente, para apenas 1 ciclo, a austenita reversa possui mais grãos alongados do que poligonais, sendo que os poligonais seriam os de razão de 1, que representam apenas 5 % dos grãos no mapa

analisado. Ou seja, isso mostra o quão forte é o crescimento em regiões de contorno de grão, análogo à nucleação e crescimento de uma fase alotriomórfica, que surge e cresce na região de contorno de grão. Esse fato está relacionado à estrutura oriunda da FSL, deixando os contornos de células, pontos de segregação e deformação, i.e., regiões de alta energia e, portanto, mais propensos para pontos de nucleação e crescimento da fase. Após 6 ciclos, os resultados sugerem que grande parte dos grãos parcialmente alongados (razão de aspecto entre 2 a 4) foram consumidos, coalescendo e formando grãos maiores (atingindo valores de razão de aspecto de 6 a 9 como mostrado na Figura 5-20c, e outros pontos de razão de aspecto no valor de 2, o que pode ser grãos menos alongados, como também pontos de recém nucleação, assim como na condição de 1 ciclo, que mostra uma frequência maior nos valores de 1 a 3 na razão de aspecto. Em relação ao tamanho do grão, a expectativa era de aumento e todos os resultados de imagem corroboram com o dado obtido, que é de fato o aumento do grão austenítico, mas ainda com uma parcela significativa pequena (de valores de área de grão de 0 a 1 - Figura 5-20d representando 45 % da área analisada.

Discussão

Verificou-se que há uma divergência no comportamento de transformação de fase da martensita para austenita de uma liga solubilizada e como-fabricada. A liga como-fabricada possui uma nucleação mais rápida e antecipada devido às ilhas de austenita retida resultantes do processo de FSL. Além disso, os contornos celulares de solidificação rápida proveem micro-segregação de componentes que facilitam a reversão, mostrados por EDS neste trabalho e em outros da literatura. Este tópico mostrará alguns pontos do mecanismo e morfologia de reversão de uma liga como-fabricada, bem como a proposta de um modelo ilustrativo de reversão dentro da microestrutura.

O presente estudo mostrou a evolução da austenita em tratamentos isotérmicos (610 °C/10 min, 30min e 650 °C/10 min) e tratamento ciclado para analisar ciclo após ciclo (710 °C/1 min até 6 ciclos). A transformação de fase de uma liga como-fabricada pareceu se basear da nucleação da austenita em locais previamente segregados e de maior deformação: os contornos celulares e colunares oriundos do crescimento colunar de solidificação do material. Ademais, a austenita retida também pôde atuar como núcleo prévio, antecipando o estágio inicial de crescimento de fase. Essa segregação nesses contornos parece disponibilizar de forma rápida e efetiva os elementos necessários para o enriquecimento local da austenita, criando uma rede de crescimento, que fora

confirmada pelas imagens de MEV dos tratamentos isotérmicos mostrados na Figura 5-15. A amostra tratada a 610 °C/10 min na Figura 5-15a mostra um desenvolvimento e engrossamento das ripas e contornos celulares/columnares oriundos da manufatura aditiva. Em seguida, o aumento do tempo de tratamento térmico de 10 para 30 minutos (Figura 5-15b) mostra um engrossamento ainda maior e subsequente ao dos 10 minutos, mostrando a formação localizada da austenita reversa nos pontos de contorno celular/columnar. Porém, ao se aumentar a temperatura de 610 para 650 °C, a imagem de MEV mostra uma microestrutura que começa a romper com o padrão de engrossamento dos contornos celulares (Figura 5-15c). É importante frisar que o engrossamento dos contornos na imagem de MEV não necessariamente demonstra que a reversão da austenita esteja ocorrendo neste local, nem que o contorno seja constituído apenas da fase austenítica. Os resultados de EBSD esclarecem onde a formação da austenita ocorre, e mesmo para temperaturas mais altas ainda, como 710 °C, a reversão austenítica persiste inicialmente nos contornos celulares, como mostrado na Figura 5-18a e Figura 5-19b.

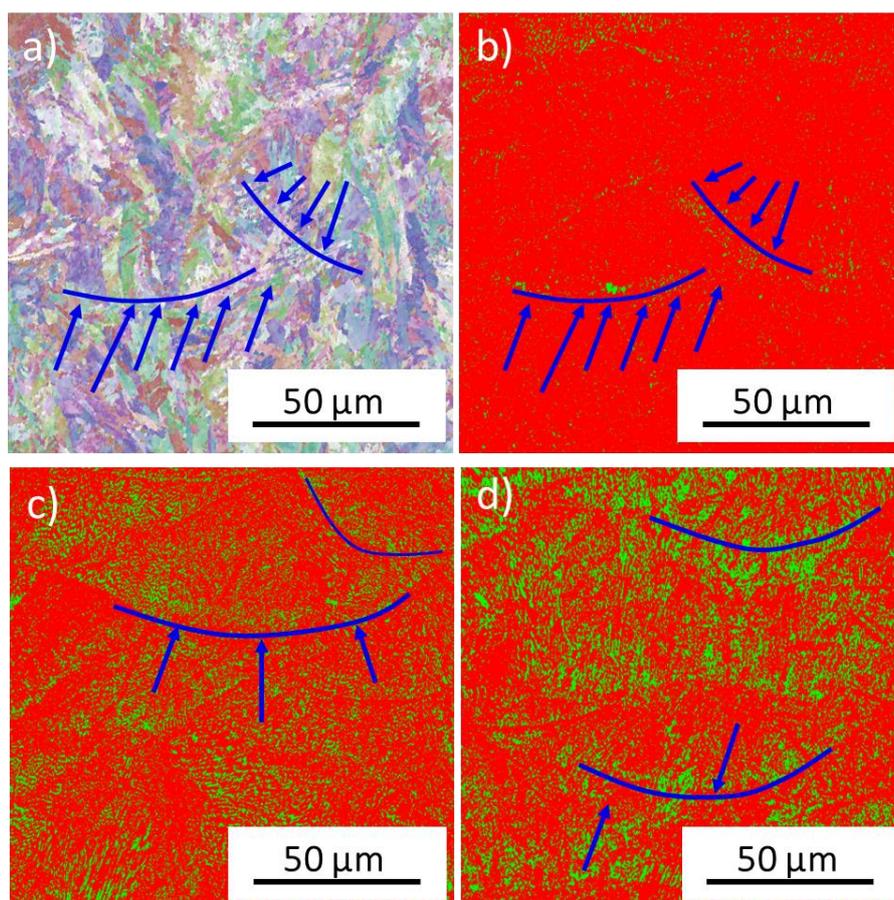


Figura 5-21. Evolução da reversão de austenita ao longo de um tratamento isotérmico. Fase vermelha: martensita; fase verde: austenita. Setas e linhas azuis indicam o fundo do contorno da poça de fusão. Resultado mostra correlação da

nucleação e crescimento com a estrutura celular/colunar oriunda da FSL. Em a) IPF 610 °C/5 min; b) mapa de fase correspondente de (a); c) mapa de fase 610 °C/10 min; d) mapa de fase 610 °C/30 min.

A Figura 5-21 mostra o início da nucleação e crescimento com sua evolução ao longo do tempo para um tratamento isotérmico. Essa imagem mostra, similar ao reportado na literatura, que a formação inicial da austenita reversa na liga processada por FSL ocorre nos contornos da poça de fusão e nos contornos celulares e colunares da estrutura FSL (TAKATA et al., 2023). As imagens de mapa de fase mostram também uma formação de austenita mais recorrente no fundo da poça de fusão. Isto pode sugerir que, assim como reportado para ligas com alta velocidade de solidificação (CARRARD et al., 1992), uma rápida solidificação com crescimento planar possa ocorrer na região limítrofe de fusão do contorno da poça formada. Para que isso aconteça, um altíssimo gradiente térmico tem que ser imposto, com uma velocidade rápida de solidificação, o que pode ser atingido uma vez que é a primeira região a se solidificar, e é a região em contato com material não fundido, o que causa uma extração rápida de calor e, assim, elevação do gradiente térmico. Com isso, um sólido com alto teor de elementos de liga no contorno de fusão seria resultante, com solutos aprisionados na rápida solidificação. Tal solidificação poderia se dar numa estreita faixa muito próxima ao contorno de fusão. Para o restante interno da poça de fusão, uma solidificação do tipo celular/dendrítica dominaria o processo. Esta morfologia de solidificação daria vantagem na reversão austenítica em pontos onde existem maior concentração de soluto, o que ocorre justamente nos contornos celulares de solidificação. Esse efeito resulta numa morfologia com uma aparente periodicidade de inter-espacamento entre os pontos de austenita formada. Em uma última análise, a distância do inter-espacamento médio das austenitas deve se aproximar com diâmetro médio das células de solidificação. Esse mecanismo diferiria de uma liga solubilizada ou fabricada por uma rota convencional.

A estrutura de solidificação, rejeição de soluto nos contornos celulares, formação do contorno de grão austenítico e formação da martensita ao longo do resfriamento é ilustrado na Figura 5-22. Em seguida, um possível mecanismo de reversão da austenita, para as amostras fabricadas por MA-FSL e tratadas em curtos ciclos térmicos, é proposto na Figura 5-23.

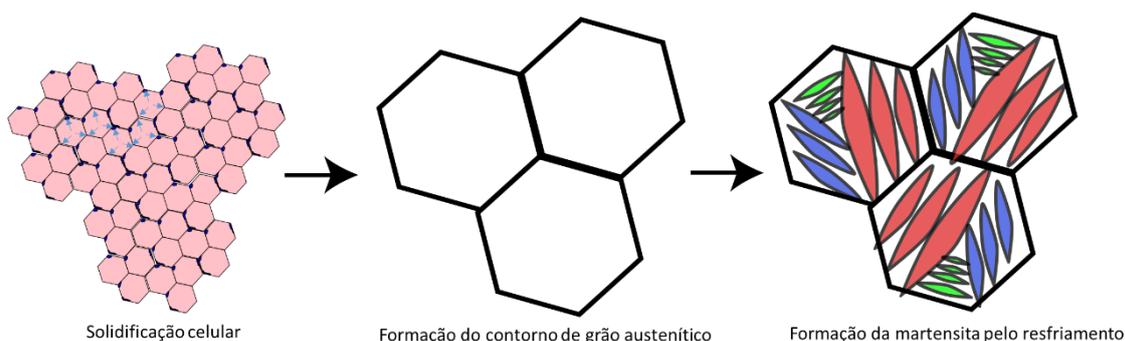


Figura 5-22. Esquema ilustrativo do mecanismo proposto para solidificação da amostra fabricada por MA-FSL. Inicialmente tem-se a formação das células de solidificação, que originam posteriormente os grãos de austenita, que englobam diversas células. Dentro do grão prévio da austenita se forma então a subdivisão da martensita em pacotes, blocos e ripas.

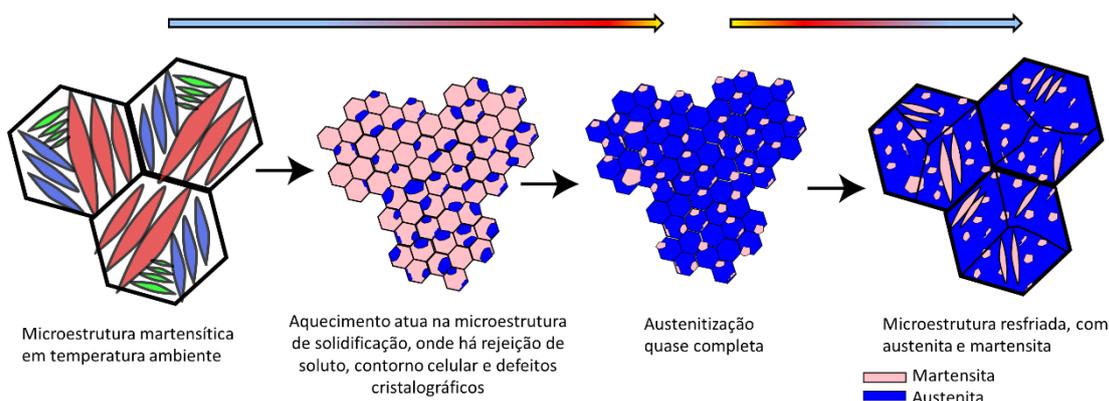


Figura 5-23. Esquema ilustrativo do mecanismo proposto para reversão da austenita para uma liga produzida via MA-FSL de leite de pó. A fase rosa indica a martensita e a fase azul, austenita. Com aquecimento, os solutos rejeitados nos contornos celulares sofrem a reversão austenítica, atuando como pontos de nucleação rápida, crescendo e dominando a estrutura. Ao se resfriar, tem-se uma combinação de austenita com martensita em temperatura ambiente.

É importante notar que a formação da austenita se dá de forma bem distribuída, homogênea e finamente dispersa inicialmente. Esse processo se diferencia de uma austenitização comparada com uma liga solubilizada, uma vez que menos sítios de nucleação seriam ativados, e maior crescimento frente ao coalescimento de outros sítios seria estabelecido, dando resultado numa cinética mais acelerada nos estágios intermediários de crescimento da fase, justamente como mostrados pelo resultados de dilatométrica. Sendo assim, o mecanismo comparativo de reversão de ambas as condições, MA e solubilizada, é proposto na Figura 5-24.

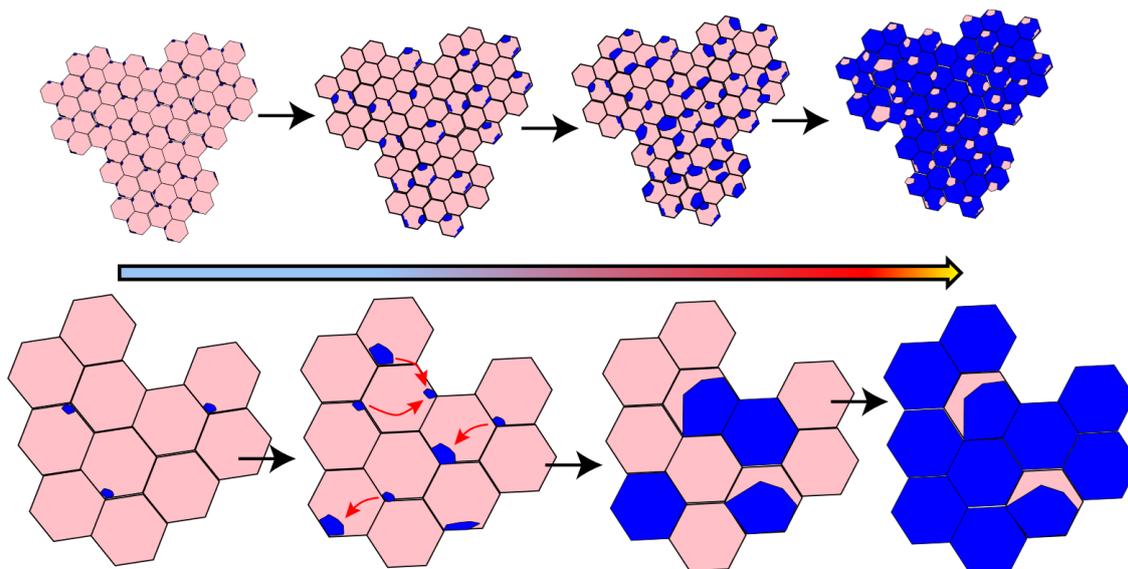
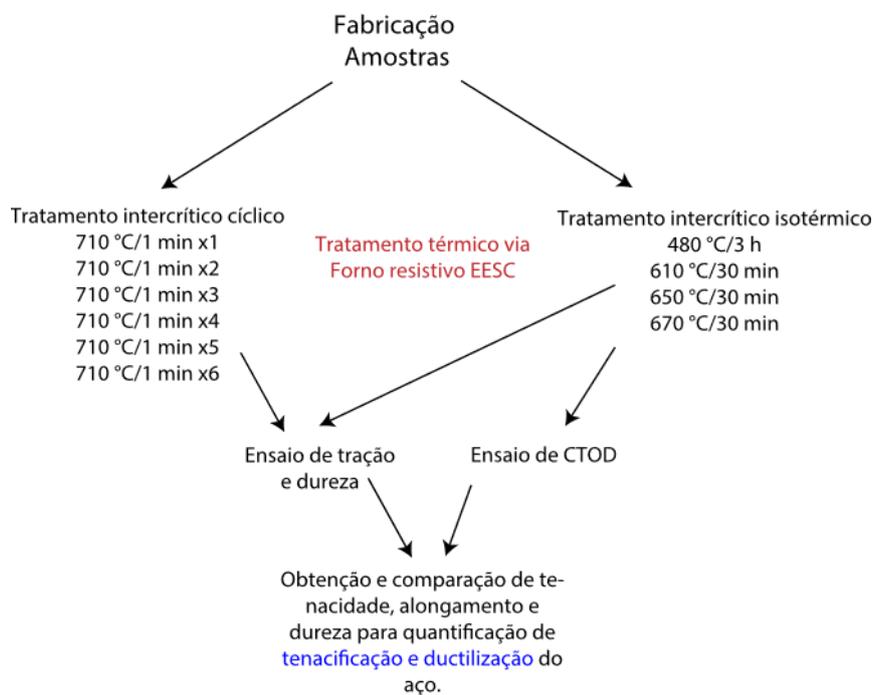


Figura 5-24. Mecanismo de reversão esquemático proposto comparando uma liga MA (microestrutura superior) com a liga solubilizada (microestrutura inferior).

5.3. Objetivo Específico 3 – Quantificação da ductilização e tenacificação

Propriedades Mecânicas



Os resultados dos ensaios de tração são mostrados na Figura 5-25 mostrando as condições envelhecida a 480 °C/3 h, revenidas a 610 °C/30 min, 650 °C/30 min e 670 °C/30 min. Nota-se que houve uma tendência de queda de resistência mecânica e aumento da ductilidade por meio do aumento da temperatura de tratamento térmico. A tendência

de aumento de ductilidade juntamente com perda de resistência mecânica corrobora com a variação de austenita reversa, sendo que, quando a austenita aumenta, espera-se o aumento da ductilidade e consequente queda de resistência, e vice-versa. O resultado obtido anteriormente de DRX de reversão austenítica no campo intercrítico de forma isotérmica indica a temperatura de 670 °C como o tratamento térmico de maior capacidade de reversão austenítica, e o resultado mecânico observado na Figura 5-25 é condizente com uma microestrutura com alto teor de austenita, uma vez que a condição de 670 °C apresentou a maior ductilidade e menor resistência mecânica. Após resfriamento a partir da temperatura de 670 °C há uma perda significativa de austenita reversa, chegando numa quantidade final de austenita menor do que nas amostras tratadas a 650 e 610 °C/30 min, como mostrado na Figura 5-3. Porém, mesmo assim, os dados de tração mostram uma ductilidade maior para a condição de 670 °C/30 min do que para as amostras tratadas nas outras temperaturas deste estudo.

Para verificar a transformação da austenita de volta para martensita, após o ensaio mecânico de tração, realizou-se testes de DRX perto e longe dos pontos de ruptura da amostra de tração. O resultado está na Figura 5-26, mostrando uma maior diferença de austenita entre os pontos perto e longe da ruptura para a amostra de condição 670 °C/30 min. Nota-se também que para um ponto distante da ruptura, a condição de 670 °C/30 min apresentou maior quantidade de austenita do que as outras temperaturas, o que significa um resultado diferente após o resfriamento no experimento do DESY, Figura 5-3. Sugere-se que haja uma janela de estabilização da austenita, e que a quantidade, ao término do tratamento térmico, não necessariamente seja a quantidade final de austenita reversa, visto que amostra foi removida do local de ensaio e sofreu variações térmicas. Com isso pode ter ocorrido mudança da quantidade de austenita reversa após o tratamento térmico, o que explicaria a divergência de resultados entre a Figura 5-3 e a Figura 5-26.

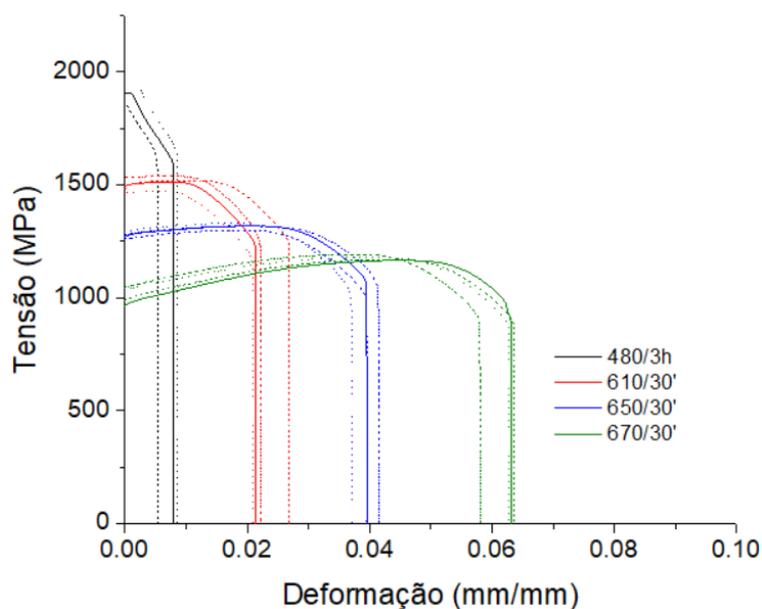


Figura 5-25. Testes de tração realizados nas condições de tratamento isotérmicos.

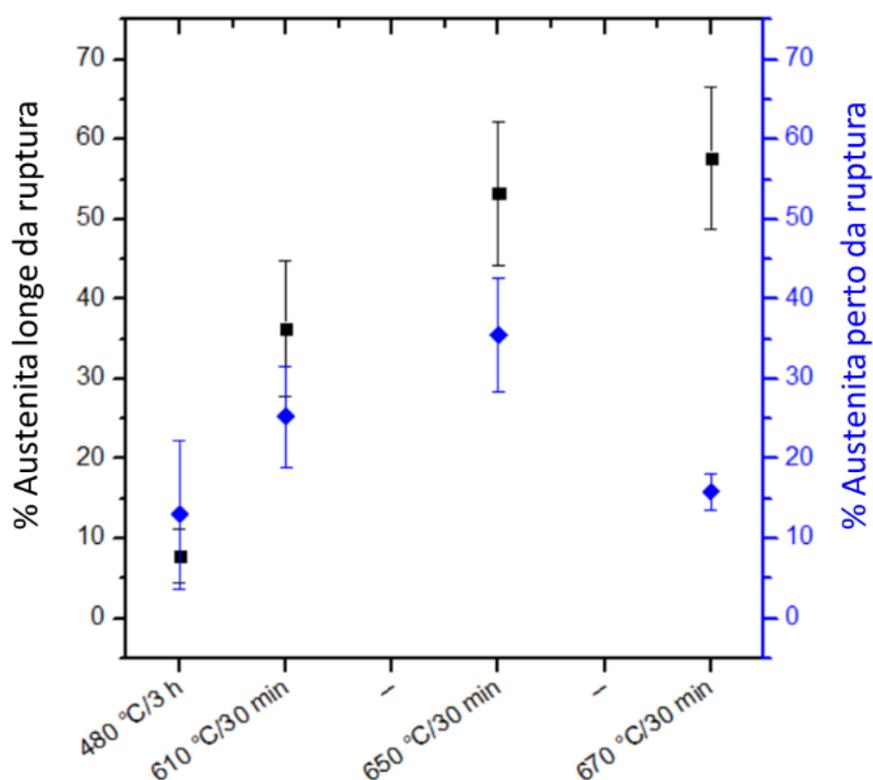


Figura 5-26. Resultado de DRX perto e longe da região de ruptura da amostra de tração.

Para a condição de ciclagem a 710 °C/1 min também foram efetuados ensaios de tração e o resultado é mostrado na Figura 5-27. O ensaio mostrou um baixo desvio padrão entre as condições de cada ciclo. Nota-se que o pico de resistência é atingido na amostra

de 2 e 3 ciclos, seguido da queda de resistência mecânica a partir do 4º ciclo. As amostras de 1 e 6 ciclos apresentaram as maiores ductilidades. Com base nestes resultados, sugere-se que a alteração de ductilidade e resistência mecânica não estejam somente associadas ao fator de austenita reversa na microestrutura, uma vez que a amostra de 1 ciclo possui menos austenita reversa que todas as outras condições, mas apresenta a segunda melhor média de ductilidade entre as condições. Portanto, é necessário que a influência dos precipitados também seja considerada e de grande relevância, uma vez que a composição nominal da liga resulta numa microestrutura inicialmente com alta solução sólida, e pouco aporte térmico causa precipitação por decomposição espinodal. Dessa forma, mesmo ciclos rápidos de 1 minuto também sujeitam a liga à precipitação de intermetálicos. Portanto, altas porcentagens de austenita não resultam necessariamente em alta capacidade de deformação plástica. Resultado similar é encontrado na literatura (VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993), onde se mostra que a reversão austenítica pode ocorrer junto ou mesmo antes da precipitação de intermetálicos, a depender de altas temperaturas. Além disso, o engrossamento dos precipitados juntamente com a reversão austenítica leva ao aumento de ductilidade e perda de resistência mecânica. A Figura 5-28 apresenta os resultados do ensaio de dureza a liga 18Ni tratada em ciclos a 710 °C por 1 minuto, mostrando a evolução do comportamento mecânico ciclo a ciclo, bem como para o tratamento isotérmico. Para o tratamento térmico de 710 °C, a dureza máxima é atingida no segundo ciclo, coincidindo com a máxima resistência mecânica dos ensaios de tração no segundo ciclo. Para as condições de tratamento isotérmicos, 610 °C, 650 °C e 670 °C por 30 minutos já se observa uma condição super-envelhecida, sendo todos os valores menores que o valor otimizado de 480 °C/3 h, o qual se mostrou ser o pico de dureza. E resistência mecânica. Nota-se também que a dureza da condição como-fabricado é próxima das durezas das amostras cicladas, mesmo com as amostras cicladas demonstrando um aumento de resistência mecânica no ensaio de tração após o segundo ciclo. Os valores de resistência similares ao da condição como-fabricada seria o de 1 ciclo apenas. Porém, já com 1 ciclo há um ganho muito maior de ductilidade, aumentando o alongamento em 4 mm comparado com a como-fabricada.

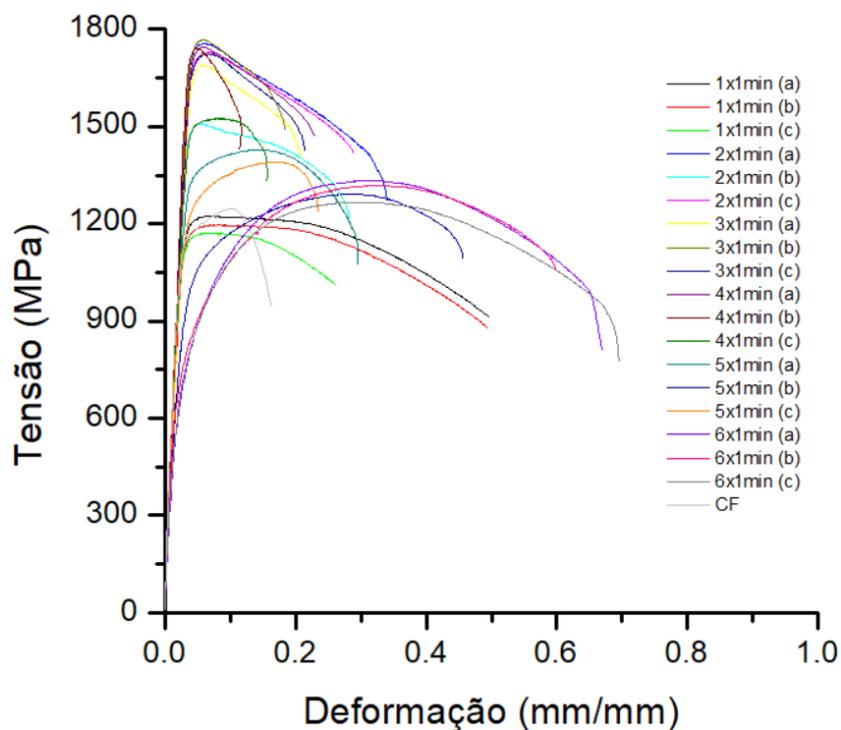


Figura 5-27. Testes de tração realizados nas condições de tratamento cíclico de 710 °C.

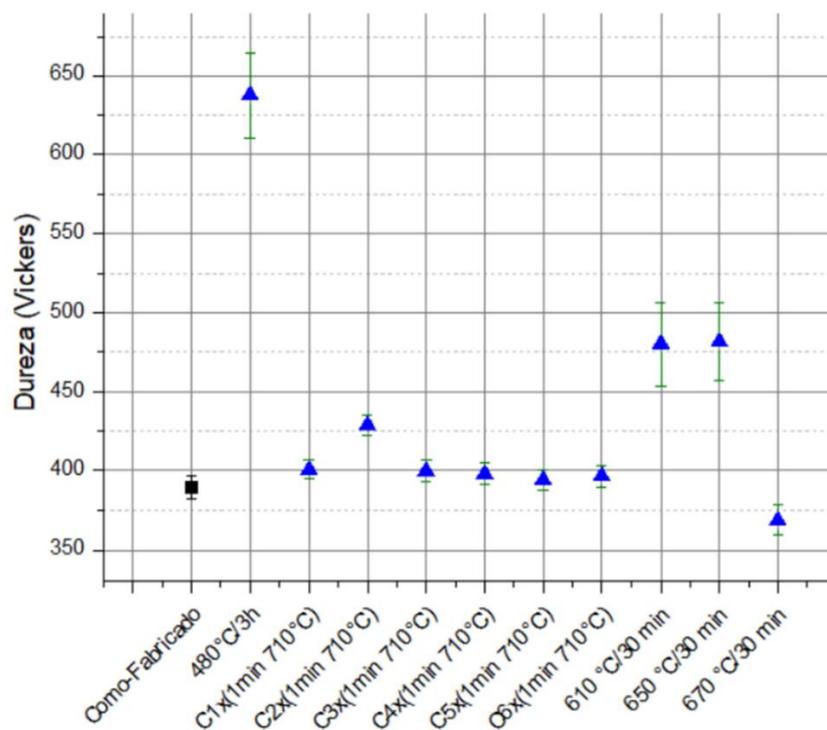


Figura 5-28. Resultado dos ensaios de dureza Vickers nas amostras de 18Ni tratadas em ciclos curtos de 710 °C e isotérmicos de 610 e 650 °C. Também é mostrado o resultado de dureza da condição inicial como-fabricado para efeitos comparativos.

A Figura 5-29 mostra a taxa de encruamento por deformação versus deformação real para cada condição. Observando os gráficos, exceto o ciclo 4, todas as condições apresentam baixa taxa de encruamento.

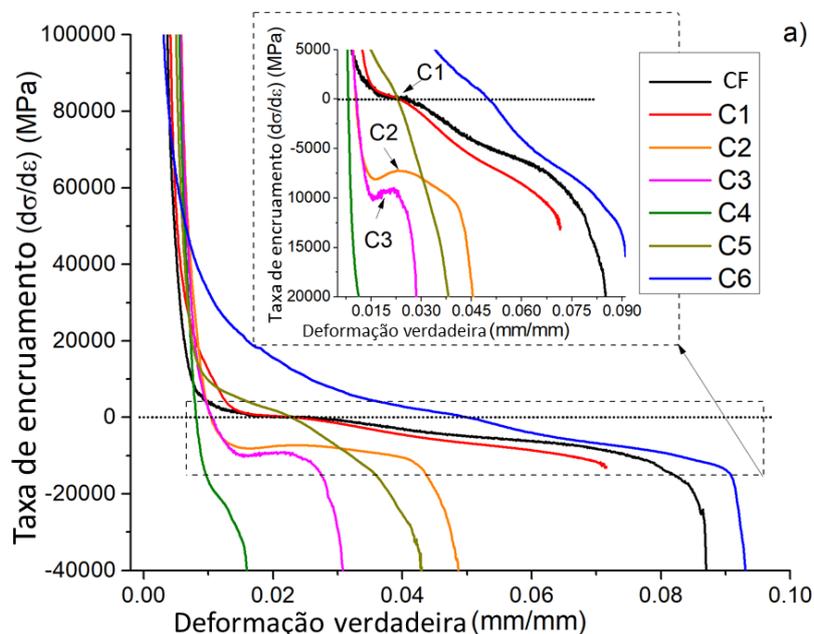


Figura 5-29. Taxa de encruamento das amostras submetidas a ciclos a 710 °C.

A condição CF e a de 1 Ciclo (C1) apresentam um platô claro (Figura 5-29 a), e as amostras de 2 e 3 ciclos apresentaram aumento da taxa de encruamento em pontos de deformação (perto de 0,02) nas regiões detalhadas ampliadas, confirmado o efeito TRIP. De acordo com a análise de quantificação de fase, os ciclos 2 e 3 possuem 57 e 67 % de austenita, que parecem ser condições que permitem que o efeito TRIP aconteça, mesmo sem apresentar o bom alongamento geral. O ciclo 4, com 72 % de austenita, não apresenta efeito TRIP nem um bom alongamento. Ciclo 5 e 6, com o maior teor de austenita (75 e 82 %) apresentam ganho de ductilidade devido à estabilidade desta fase predominante, porém sem formação de platô ou aumento da taxa de encruamento.

O resultado do ensaio de CTOD está na Figura 5-30. Nele são mostrados também valores calculados de K_q e integral J a partir do ensaio de abertura de trinca (CTOD), bem como as superfícies de fratura das condições ensaiadas. As amostras submetidas aos ensaios de CTOD foram das condições de revenimento de 480 °C/3 h, 610 °C/30 min, 650 °C/30 min e 670 °C/30 min. O resultado seguiu a mesma tendência que o ensaio de tração mostrado na Figura 5-25, com a condição envelhecida sendo a menos tenaz e a de maior temperatura de reversão a mais tenaz. As imagens de superfície de fratura corroboram com os dados do ensaio, uma vez que a única superfície onde o aspecto é

mais similar à de uma fratura frágil é a da condição envelhecida a 480 °C/3 h. Os tratamentos intercríticos por sua vez mostram uma superfície mais dúctil de fratura, com formação de microvazios e *dimples*.

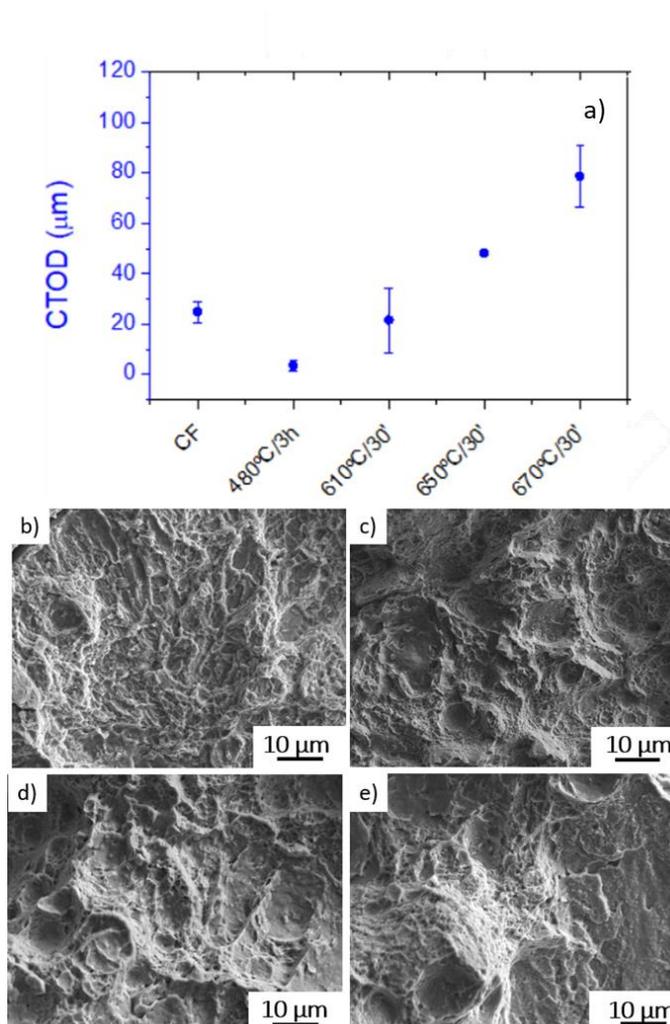


Figura 5-30. Resultado do ensaio de CTOD juntamente com os cálculos de K_{Ic} , Integral J a partir dos resultados de CTOD, e suas superfícies de fratura. Em a) resultado no gráfico; superfície de fratura b) 480 °C/3 h; c) 610 °C/30 min; d) 650 °C/30 min; e) 670 °C/30 min.

Discussões

Os ensaios mecânicos mostraram a tendência clara de aumento de ductilidade e tenacidade por meio dos tratamentos que aumentaram a austenita reversa. Não necessariamente altos teores de austenita reversa resultaram nos maiores valores de ductilidade, porém houve uma grande correlação entre o teor de austenita e ductilidade/tenacidade. Isso foi observado em ensaios mecânicos, sendo que houve um aumento de ductilização de 43% da condição 480 °C/3 h para 670 °C/30 min e um

aumento de tenacidade de ~1600% da condição 480 °C/3 h para 670 °C/30 min. Um aumento de ambas as propriedades era esperada uma vez que a austenita reversa está associada com o efeito de maior plasticidade do aço, resultando em maiores ductilidades (RAABE et al., 2009a). Ainda assim, não fora reportado, até onde foi possível pesquisar, nenhum resultado correlacionando o aumento da austenita reversa com o aumento da tenacidade medida por ensaio de CTOD de uma liga produzida por MA foi encontrado na literatura. O resultado obtido de DRX em alta temperatura mostra uma maior quantidade de austenita para o tratamento térmico de 670 °C. No entanto, após resfriamento a partir da temperatura de 670 °C há uma perda significativa de austenita reversa, chegando numa quantidade final de austenita menor do que a 650 e 610 °C/30 min, como mostrado na Figura 5-3. Mesmo assim, os dados de tração mostram uma ductilidade maior para a condição de 670 °C/30 min do que para as amostras tratadas em temperaturas menores. Sugere-se 2 possibilidades para tal resultado: i) maior super-envelhecimento dos precipitados, causando uma quantidade de precipitados numericamente menor do que para as amostras tratadas nas outras condições, e ao mesmo tempo um espaçamento inter-partícula maior, dando mais liberdade para deformação plástica da matriz; ii) menor enriquecimento da fase austenítica em elementos de liga gamagênicos, produzindo uma austenita reversa menos estável em comparação com as outras condições de tratamento térmico. A literatura mostra que o fator de precipitação, morfologia e distanciamento das partículas de precipitados são de grande relevância para as propriedades mecânicas finais da liga (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009; CASATI et al., 2016; DECKER; EASH; GOLDMAN, 1962; SHA; GUO, 2009; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993). O super-envelhecimento causa um engrossamento significativo dos precipitados, bem como coalescimento, causando um aumento do espaçamento inter-partícula, o que confere ainda maior plasticidade ao aço (VISWANATHAN; DEY; SETHUMADHAVAN, 2005). Apesar da propriedade de tenacidade ser importante, a literatura sobre a evolução da tenacidade em função da reversão austenítica é escassa, e muitas citações de aumento de austenita reversa utiliza somente envelhecimentos prolongados. Ao se aumentar a temperatura para uma região fora da otimização de envelhecimento, se acelerará o processo de reversão austenítica, enquanto se perderá a otimização de precipitação. A precipitação de intermetálicos ainda irá ocorrer uma vez que a liga 18Ni é muito rica em elementos de liga, e na condição de solução sólida saturada qualquer variação significativa de temperatura causa a precipitação de intermetálicos por decomposição espinodal (PARDAL et al., 2007;

SPITZIG; CHILTON; BARTON, 1968; VISWANATHAN; DEY; ASUNDI, 1993).

Para otimizar as propriedades de tenacidade e ductilidade do aço, a austenita reversa deveria ser consumida durante a deformação mecânica, ou seja, permitir que a fase presente sofresse um acúmulo de defeitos em sua região de maneira a sofrer cisalhamento e tornar-se martensita por movimento displacivo dos átomos presentes no local ou no grão em questão (efeito TRIP) (WANG et al., 2015b; ZHANG et al., 2018). Esse fenômeno desencadearia não só aumento da tenacidade e ductilidade, como também poderia causar um ganho de resistência no estágio de deformação plástica do aço, uma vez que mais martensita está sendo formada. Para todos os efeitos, a condição de tratamento térmico a 670 °C/30 min apresentou o resultado mais significativo de que isso de fato possa estar ocorrendo, mostrado na Figura 5-26, ela apresenta a maior diferença de austenita antes e depois do ensaio mecânico de tração. Com isso, conclui-se que, não somente grandes quantidades de austenita conferem boa tenacidade e ductilidade, mas uma austenita reversa capaz de ser consumida ao longo do ensaio mecânico, mesmo numa matriz onde os precipitados permitem maior deslocamento de discordâncias.

6. Conclusões

Os objetivos específicos traçados desta tese eram os de:

- a) Avaliar se o tratamento prévio de solubilização tem efeito no processo de reversão da austenita
- b) Elucidar o mecanismo de nucleação e crescimento da transformação de fase martensita-austenita de uma liga de 18Ni fabricada por MA
- c) Quantificar o aumento de ductilidade e tenacidade do aço por meio de transformação plástica induzida por deformação (efeito TRIP) devido ao aumento de austenita reversa.

Por meio deste trabalho pôde-se concluir:

1. O processo de reversão $\alpha \rightarrow \gamma$ sofre distinção de comportamento quando aplicado numa liga como-fabricada por FSL em comparação com uma liga solubilizada. A condição como-fabricada fornece uma condição com poucos defeitos macros como bolhas, poros ou trincas, porém com uma maior densidade de defeitos cristalográficos internos, como maior área de contorno de grão, discordâncias e micro-segregação resultantes da solidificação rápida do tipo celular. Estes defeitos cristalográficos atuam como pontos de nucleação da fase austenítica, acelerando o processo de transformação de fase nos estágios de nucleação e crescimento inicial. Ilhas de austenita retida previamente obtidas, oriundas do processo de FSL, também atuam como núcleos pré-existentes, antecipando o processo de crescimento da austenita retida.
2. A condição como-fabricada da MA-FSL causa um alargamento do campo intercrítico de austenitização do aço devido a sua fina e dispersa micro-segregação, em comparação com a condição solubilizada.
3. A solubilização atua eliminando parte da micro-segregação, austenita retida e dos defeitos cristalográficos microestruturais, diminuindo pontos de potencial nucleação da austenita. Com isso, o estágio inicial, de nucleação e crescimento sofrem um atraso em comparação à liga como-fabricada.
4. Devido ao processo difusional, a liga como-fabricada sofre uma diminuição de cinética de transformação a partir de uma certa quantidade de austenita reversa. Sugere-se que os pontos de micro-segregação atuem como fortes retentores dos elementos de liga, acelerando o estágio inicial de crescimento, mas retardando o processo final uma vez que aos poucos vai restando cada vez mais uma matriz

pobre em elementos de liga do que a composição nominal.

5. O aumento da austenita reversa não está linearmente relacionado com o aumento da ductilidade e tenacidade, e causará um aumento da capacidade de deformação plasticidade do aço na maioria dos casos, podendo incorrer em ganhos de ductilidade e tenacidade como vistos no presente trabalho. Ainda assim, os resultados confirmam que os precipitados possuem uma forte influência no comportamento mecânico, mesmo com valores de austenita reversa acima de 40 % na microestrutura.
6. Uma reversão isotérmica de 670 °C por 30 minutos causou um aumento de 43 % de ductilidade e mais de 1600 % na tenacidade de um aço 18Ni produzido por fusão seletiva quando comparado com uma condição envelhecida padrão de 480 °C/3 h.

7. 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 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. Abnormal thermal expansion behaviour and phase transition of laser powder bed fusion maraging steel with different thermal histories during continuous heating. **Additive Manufacturing**, v. 53, p. 102712, 2022.

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.

BERMINGHAM, M. et al. Revealing the Mechanisms of Grain Nucleation and Formation During Additive Manufacturing. **Jom**, v. 72, n. 3, p. 1065–1073, 2020.

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.

CARRARD, M. et al. **ABOUT THE BANDED STRUCTURE IN RAPIDLY SOLIDIFIED DENDRITIC AND EUTECTIC ALLOYS** *Acta metall, mater.* [s.l: s.n.].

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, 2013a.

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, 2013b.

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. Verfahren und vorrichtung zur hertellung beliebiger gegenstaende aus beliebigem schmelzbarem material. p. 1–2, 1972.

CONDE, F. F. et al. Austenite reversion kinetics and stability during tempering of an additively manufactured maraging 300 steel. **Additive Manufacturing**, v. 29, n. October 2018, p. 100804, out. 2019.

DA FONSECA, D. P. M. et al. **A short review on ultra-high-strength maraging steels and future perspectives.** *Materials Research* Universidade Federal de Sao Carlos, , 2021.

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.

ESCOBAR, J. D. et al. Fundamentals of Isothermal Austenite Reversion in a Ti-Stabilized 12cr-6 Ni-2 Mo Super Martensitic Stainless Steels: Thermodynamics Versus Experimental Assessments. **Acta Materialia**, 2019.

FARIA, G. A. **Exploring Metallic Materials Behavior Through In Situ Crystallographic Studies by Synchrotron Radiation**. [s.l: s.n.].

FAROOQ, M. et al. Microscopic determination of austenite in 18% Ni maraging steel. **Metallography**, v. 20, n. 3, p. 377–383, 1987.

FLOREEN, S. The physical metallurgy maraging steels. **The Metals and Metallurgy Trust**, v. 126, p. 115–128, 1969.

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 Microstructure 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.

HEMMATI, I.; OCELÍK, V.; DE HOSSON, J. T. M. Microstructural characterization of AISI 431 martensitic stainless steel laser-deposited coatings. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 10, p. 3405–3414, maio 2011.

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.

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, 2003a.

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, 2003b.

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.

KHAIRALLAH, S. A. et al. Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones. **Acta Materialia**, v. 108, p. 36–45, 2016.

KHAIRALLAH, S. A.; ANDERSON, A. T.; RUBENCHIK, A. Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Effects of main physical processes on dynamical melt flow and pore formation from mesoscopic powder simulation. **arXiv preprint arXiv:1512.02593**, n. February 2016, 2015.

LECOMTE, J. B.; SERVANT, C.; CIZERON, G. **A comparison of the structural evolution occurring during anisothermal or isothermal treatments in the case of nickel and manganese type maraging alloys.** [s.l.:

s.n.].

LI, X.; YIN, Z. Mössbauer study of the aging behavior of 18Ni(350) maraging steel. **Materials Letters**, v. 24, n. 4, p. 235–238, 1995a.

LI, X.; YIN, Z. Reverted austenite during aging in 18Ni (350) maraging steel. **Materials Letters**, v. 24, n. July, p. 239–242, 1995b.

LIU, X. et al. Morphological development of sub-grain cellular/bands microstructures in selective laser melting. **Materials**, v. 12, n. 8, p. 1–16, 2019.

Maraging Steel Plate-Maraging Steel Plate Manufacturers, Suppliers and Exporters on Alibaba.comSteel Sheets (Old). [s.d.].

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

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-15Ni-Co-Mo-Ti Alloys. **Transactions ISIJ**, v. 23, p. 347–356, 1983.

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.

PARDAL, J. M. et al. Influence of temperature and aging time on hardness and magnetic properties of the maraging steel grade 300. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 7, p. 2276–2281, 2007.

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.

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.

RODRIGUEZ, J. et al. Microstructural Characterization of Maraging 300 Steel Fabricated by Select Laser Melting. Em: [s.l: s.n.]. p. 189–196.

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. Em: **Metals Handbook**. [s.l: s.n.]. v. v. 1p. 1618.

SCHATZ, M. F. et al. Time-independent square patterns in surface-tension-driven Bénard convection. **Physics of Fluids**, v. 11, n. 9, p. 2577–2582, 1999.

SERVANT, C.; LACOMBE, P. Structural transformations produced during tempering of Fe-Ni-Co-Mo alloys. **Journal of Materials Science**, v. 12, n. 9, p.

1807–1826, 1977.

SERVANT, C.; MAEDER, G.; CIZERON, G. A small-angle x-ray scattering investigation of the zone formation of “maraging” type alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 6, n. 5, p. 981–990, 1975.

SHA, W.; CERESO, A.; SMITH, G. D. W. Phase chemistry and precipitation reactions in maraging steels: Part IV. Discussion and conclusions. **Metallurgical Transactions A**, v. 24, n. 6, p. 1251–1256, 1993.

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

SHIRAZI, H. et al. Microstructure evolution during austenite reversion in Fe-Ni martensitic alloys. **Acta Materialia**, v. 144, p. 269–280, 2018.

SHMULEVITSH, M. et al. Elastic consideration of the precipitation in model alloys of maraging steels: theory and experimental validation. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 14, p. 4970–4979, 1 jul. 2015.

SIMM, T. et al. The influence of lath, block and Prior Austenite Grain (PAG) size on the tensile, creep and fatigue properties of novel maraging steel. **Materials**, v. 10, n. 7, 30 jun. 2017.

SPITZIG, W. A.; CHILTON, J. M.; BARTON, C. J. Structure and strengthening mechanisms in 300-grade 18Ni-Co-Mo-Ti maraging steel. **Transaction of ASM**, v. 61, 1968.

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

STEFANESCU, D. M. **Science and engineering of casting solidification: Third edition**. [s.l.] Springer International Publishing, 2015.

SUKHIKH, A. A.; DEMENT'EV, V. B.; MAKHNEVA, T. M. Properties of Austenite in Maraging Steel. **Solid State Phenomena**, v. 284, p. 386–391, 2018.

SUKHIKH, A. A.; MAKHNEVA, T. M.; DEMENT'EV, V. B. Austenite in Nanostructured Maraging Steel. **Inorganic Materials: Applied Research**, v. 10, n. 4, p. 966–973, 2019.

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**, v. 725, p. 355–364, 2017a.

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, 2017b.

TAKATA, N. et al. Austenite reversion behavior of maraging steel additive-manufactured by laser powder bed fusion. **ISIJ International**, p. ISIJINT-2023-045, 2023.

TAMURA, I.; TSUZAKI, K.; MAKI, T. **MORPHOLOGY OF LATH MARTENSITE FORMED FROM DEFORMED AUSTENITE IN 18% Ni MARAGING STEEL**. Journal de Physique (Paris), Colloque. **Anais...**1982.

TAN, C. et al. Microstructural evolution, nanoprecipitation behavior and mechanical properties of selective laser melted high-performance grade 300 maraging steel. **Materials and Design**, v. 134, n. August, p. 23–34, 2017.

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, V. K.; KIM, S. J.; WAYMAN, C. M. Precipitation reactions and strengthening behavior in 18 Wt Pct nickel maraging steels. **Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science**, v. 21 A, n. 10, p. 2655–2668, 1990.

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.

VISWANATHAN, U. K.; DEY, G. K.; SETHUMADHAVAN, V. Effects of austenite reversion during overageing on the mechanical properties of 18 Ni (350) maraging steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 398, n. 1–2, p. 367–372, 2005.

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

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.

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.

YANG, D. P.; WU, D.; YI, H. L. Reverse transformation from martensite into austenite in a medium-Mn steel. **Scripta Materialia**, v. 161, p. 1–5, 1 mar. 2019.

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, 2018.

Anexo A

Para averiguar o aquecimento para homogeneização da temperatura alvo nas amostra, cálculos de transferência de calor foram realizados. Esses cálculos foram baseados nos princípios de transferência de calor para se estimar a temperatura real alcançada nas amostras de tração e CTOD. As amostras foram aquecidas num forno específico de laboratório por aquecimento via resistência interna, que aquece por condução a superfície inferior do forno, e por convecção a atmosfera interior. Esse tipo de caso poderia estabelecer um sistema de calor em regime transitório de sólido finito caso a resistência interna à condução não pudesse ser desprezada. Porém, quando o número de Biot, que correlaciona volume, área, coeficiente de transferência de calor (h) e condutividade (k), é menor que 0,1, pode ser considerado então uma transferência de calor de sistema concentrado, ou seja, ocorre uma variação de temperatura homogênea e uniforme ao longo do corpo inteiro. Isso se deve por poder desprezar a resistência térmica do corpo por sua condutividade ser mais rápida que a da transferência, e por haver uma quantidade significativa de transferência de calor para o corpo devido a relação de área por volume.

$$B = \frac{h \cdot V}{k \cdot A} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde B é o número de Biot, h é coeficiente de transferência de calor, V é o volume, A é a área exposta para o fluxo de calor, e k é a condutividade térmica do corpo.

$$\frac{T - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} = e^{-\left(\frac{hA}{\rho c V}\right)t}$$

A relação de área sobre volume das amostras de tração e CTOD são respectivamente 1000 e 537 m^2/m^3 . O valor de B para as amostras de tração e CTOD foram respectivamente 0,002 e 0,0036. Esses valores são bem menores que 0,1, confirmando a hipótese de um sistema concentrado.

A amostra inserida no forno recebe transferência de calor por duas maneiras: 1- por convecção da atmosfera pela área exposta ao ar; 2- por condução da superfície inferior do forno para a área de contato. Uma vez que a transferência de calor pela atmosfera possui um coeficiente de transferência de 10 a 100 $\text{w}/\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ e que o de condução chega a atingir uma média de 700 $\text{w}/\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$, conclui-se que a fração de aquecimento da amostra

dependerá muito mais do aquecimento por condução devido ao contato com a base do forno do que pela atmosfera. Assim sendo, podemos assumir o valor de coeficiente de transferência de calor de $700 \text{ w/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$. Com esse valor, as curvas de evolução de temperatura passam a se comportar como mostrado na Figura A1.

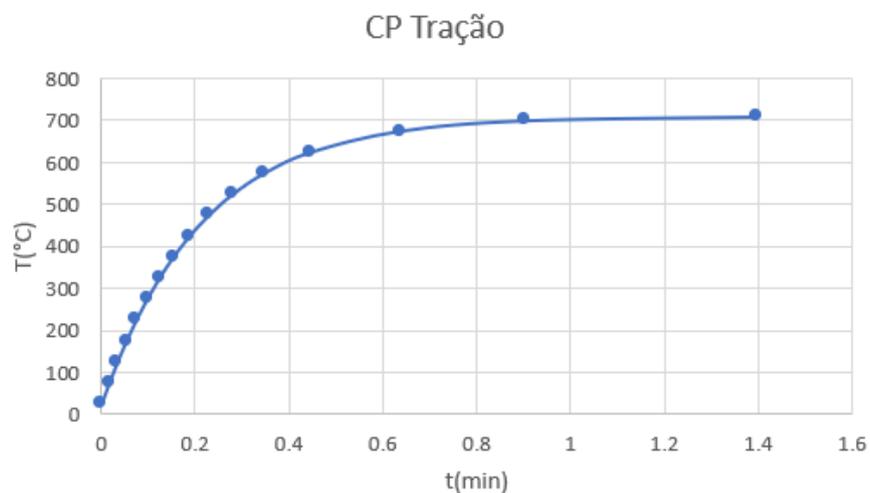


Figura A1. Curva de aquecimento no tempo do CP de tração com temperatura alvo de $710 \text{ }^\circ\text{C}$.

Seria necessário 1,4 minuto para atingir $709 \text{ }^\circ\text{C}$ para a amostra de tração.