

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

DANIELA PASSARELO MOURA DA FONSECA

**Transformações de fases no estado sólido em aços maraging 13Ni (400) com variações  
nos teores de molibdênio e titânio**

São Paulo

2023

DANIELA PASSARELO MOURA DA FONSECA

**Transformações de fases no estado sólido em aços maraging 13Ni (400) com variações  
nos teores de molibdênio e titânio**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
para obtenção do título de Doutora em Ciências.  
Área de Concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 10 de maio de 2023.

Assinatura do autor: Daniela Passarelo M. Fonseca

Assinatura do orientador: Augusto Parente Pereira

#### Catálogo na publicação

Fonseca, Daniela Passarelo Moura da

Transformações de fases no estado sólido em aços maraging 13Ni (400) com variações nos teores de molibdênio e titânio / D. P. M. Fonseca – versão corr. – São Paulo, 2023.

168 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Aço 2.Maraging 3.Precipitação 4.Transformação de fases 5.Caracterização microestrutural I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Fonseca, Daniela Passarelo Moura da. Transformações de fases no estado sólido em aços maraging 13Ni (400) com variações nos teores de molibdênio e titânio. 2023. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

Aprovado em 22 de março de 2023.

#### Banca Examinadora

Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha

Instituição: Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais (PMT-EPUSP)

Julgamento: aprovada

Prof. Dr. Nelson Batista de Lima

Instituição: Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM-IPEN)

Julgamento: aprovada

Prof. Dra. Maria José Ramos Sandim

Instituição: Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP)

Julgamento: aprovada

Prof. Dra. Reny Angela Renzetti

Instituição: Instituto de Engenharias Integradas (UA2), Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)

Julgamento: aprovada

Prof. Dr. Aparecido Edilson Morcelli

Instituição: Instituto de Criminalística de São Paulo

Julgamento: aprovada



## AGRADECIMENTOS

Este trabalho de doutorado me permitiu viver experiências e estar com pessoas que causaram profundo aprendizado, amadurecimento e crescimento na minha vida pessoal e profissional, então, primeiramente eu sou grata por todos esses momentos.

Um agradecimento especial ao meu orientador, prof. Dr. Angelo Fernando Padilha pela oportunidade em desenvolver um projeto tão desafiador, pelo suporte, pelo tempo dedicado, pelos almoços, pelas histórias, pela paciência e compreensão, por sempre me inspirar a aprender cada vez mais e pelo tanto de conhecimento que aprendi com você, de cultura popular à metalurgia física.

A minha orientadora durante o período de doutorado sanduíche, Dra. Maria Virginia Pires Altoé, pelo suporte e acolhimento que fizeram toda a diferença em minha adaptação em outro país. Obrigada também pelo grande exemplo e inspiração de liderança feminina com muita assertividade, conhecimento, capacidade técnica, gentileza e amizade. E por tudo que me ensinou sobre microscopia eletrônica de transmissão.

Ao prof. Waldemar Alfredo Monteiro por me apresentar um dia ao universo da ciência dos materiais, por me apresentar à Virginia e por todo carinho, orientação e suporte, sempre me incentivando a ir além.

A minha família e amigos, por toda torcida, apoio e carinho. A minha mãe, meu pai e meu irmão que, não importando se eu sou só mais uma normal entre tantos, me acham a cientista mais inteligente do mundo, é lindo sentir essa torcida e amor incondicional. Aos meus primos Andrea, Edson, Gustavo e Elisa por todo amor, carinho e por estarem presentes e comemorando comigo cada momento especial, mesmo quando eu estou a 8000 km de distância. A minha amiga-irmã Hariane, que está sempre aqui, me motivando a crescer e ao mesmo tempo crescendo junto. Ao meu amigo-irmão Rafael, pela sensibilidade em me entender, por divagar comigo e por sempre me fazer rir. À amiga Letícia pela amizade doce, fácil e parceira. Aos amigos Andy e Bárbara que, dividindo apartamento todos esses anos, acompanharam cada dia de frustração e de euforia com o doutorado. Obrigada a todos pelo interesse em, às vezes, querer saber um pouco mais sobre meu trabalho ou de tentar entender o que acontecia no meu dia a dia ou por simplesmente estar presente.

Aos meus amigos de vida e de profissão André, Cátia, Emanuelle, Larissa e Giovani, em quatro anos muitas coisas aconteceram e mudaram, obrigada pelos momentos de amizade sincera, ajudas, conversas, vários cafés e cervejas, bolos, almoços, viagens, abraços, mensagens, incentivos, inspirações, discussão de resultados e tantas outras coisas. Tudo “já deu

certo” e vocês fizeram meus anos de PMT serem inesquecíveis. Aos colegas César, Danyela, Victor, Raphael, Gustavo, Anderson, Débora, Pedro e aos demais colegas da pós-graduação do PMT pelos diversos momentos de confraternização e companhia.

Aos meus amigos de vida, profissão e de Estados Unidos Kátilla, Matheus, Isabela, Luca, Fabrizio, Marcus, Jonas, Johannes, Sofia e Steffen. Obrigada pelas viagens, bares, trilhas, risadas, danças, cafés e almoços com vista para Golden Gate. Estar com vocês fez o período do doutorado sanduíche ser menos solitário, mais divertido e muito especial, o que me dava muito mais ânimo para passar as várias horas no microscópio buscando precipitados que pareciam ser impossíveis de achar.

Ao time e ao técnico de voleibol da atlética da Escola Politécnica, time que participei durante o período do doutorado. Obrigada pelos tantos treinos que me entretinham e divertiam no dia a dia de trabalho, obrigada pelas nossas conquistas de títulos juntos, pelas amizades e principalmente por tudo o que me ensinaram sobre trabalho em equipe, autoconfiança, foco e resiliência.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica (PMT) e de Materiais da Escola Politécnica da USP (EPUSP) pela oportunidade em desenvolver esse projeto de doutorado e a todos os professores pesquisadores e funcionários do departamento.

Dentre estes, agradecimento especial ao prof. Dr. Cesar Roberto de Farias Azevedo, com quem trabalhei durante o estágio no Programa de Aperfeiçoamento do Ensino e tive a oportunidade de aprender muito sobre transformação de fases e sobre docência. Obrigada também por ser sempre receptivo e colaborativo para troca de ideias e conhecimentos.

Aos professores Dr. Flávio Beneduce Neto, Dra. Ticiane Sanches Valera e Dr. André Paulo Tschiptschin com quem eu compus juntamente a comissão de pós-graduação durante meu período como representante discente, e pude aprender muitas coisas sobre o funcionamento da pós-graduação e sobre a atuação administrativa dos pesquisadores.

Ao prof. Dr. Douglas Gouvêa com quem também pude aprender muito sobre a gestão administrativa do departamento e obrigada por ceder uso do Laboratório de Processos Cerâmicos para tratamentos térmicos e experimentos químicos.

Ao prof. Dr. Hélio Goldenstein por ceder o uso do Laboratório de Transformação de Fases para corte de amostras, metalografia e análises de dilatométrica. Ao pós-doc Dr. Dany Michell Andrade Centeno pela realização dos experimentos de dilatométrica.

Ao prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo, ao pesquisador Dr. José Wilmar Calderón Hernández e ao aluno Oscar Mauricio Prada Ramirez pela colaboração nos estudos sobre comportamento eletroquímico de aços maraging.

À funcionária Suellen Cristhine Cardozo Alves Nappi por ser sempre muito prestativa e gentil. Ao pós-doc Dr. Daniel Luiz Rodrigues Junior pelas diversas análises de microscopia eletrônica.

Ao pesquisador Dr. Leandro Gomes de Carvalho pela colaboração em artigos e propostas de pesquisa sobre aços maraging, obrigada também por tudo que me ensinou sobre a metalurgia física, as transformações de fases, discussão de resultados e orientações sobre experimentos nesses aços.

Ao Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) – Berkeley Lab – e aos centros Molecular Foundry e Advanced Light Source (ALS) pelo uso das instalações para realização de experimentos de microscopia eletrônica de transmissão e microdifração. A todos os pesquisadores e funcionários que me auxiliaram durante o período do doutorado sanduíche, em especial aos pesquisadores Dr. Rohan Dhall, Dr. Andrew Minor, Dr. Nobumichi Tamura, à pós-doc Dra. Hadas Sternlicht e à aluna Jennifer Donohue.

Ao Centro de Equipamentos de Alta Tecnologia do Inmetro para uso Multiusuário (CEATIM) do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro) e aos pesquisadores Dr. Braulio Archanjo e Dra. Emilia Annese pelo auxílio e suporte na elaboração de amostras para microscopia eletrônica de transmissão e por ceder uso do Laboratório de Microscopia.

Ao Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) - PETRA III pelo uso das instalações para realização de experimentos de difração de raios X. Aos pesquisadores Dr. Joao Pedro Oliveira, Dr. Julián Arnaldo Ávila Díaz, aos alunos Larissa, Giovani, João e Jiajia pelo suporte e trabalhos desenvolvidos durante o tempo de linha e no pós-processamento dos dados.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), aos pesquisadores Dra. Eliana Navarro dos Santos Muccillo, Dr. Jesualdo Luiz Rossi, ao pós-doc Dr. Zacarias Eduardo Fabrim e ao técnico Nildemar Aparecido Messias Ferreira. Em especial ao prof. Dr. Nelson Batista de Lima pela colaboração no estudo sobre oxidação de aços maraging e pelas contribuições durante o exame de qualificação. Ao prof. Dr. Arnaldo Homobono Paes de Andrade (in memoriam) pela amizade, conversas, torcidas e aprendizados.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e ao pesquisador Felipe Moreno Siqueira Borges de Carvalho pelo auxílio com as simulações por Thermo-Calc.

Às agências de fomento pelo financiamento que permitiu que esse trabalho fosse desenvolvido. O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) – processo número 168256/2018-5 – e com

apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo Programa Institucional de Internacionalização (PrInt) – código de financiamento 88887.570306/2020-00.

*“Life is a balance of holding on and letting go”, Rumi.*

## RESUMO

Fonseca, Daniela Passarelo Moura da. Transformações de fases no estado sólido em aços maraging 13Ni (400) com variações nos teores de molibdênio e titânio. 2023. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

Os aços maraging 13Ni (400), também conhecidos como maraging 13%Ni, são aços de ultra alta resistência mecânica cuja composição nominal típica é Fe-13%Ni-15%Co-10%Mo podendo conter pequenos teores de titânio e de alumínio. O principal mecanismo de endurecimento destes aços é a precipitação de diversos tipos de fases intermetálicas, que ocorrem com dimensões nanométricas durante o envelhecimento. O objetivo desta tese de doutorado foi estudar experimentalmente as transformações de fases no estado sólido de cinco composições deste aço (variando os teores de molibdênio e titânio) em diferentes temperaturas de solubilização (900–1200 °C por 1 hora) e diferentes tempos de envelhecimento (480 °C por 3–6 horas). Para isso, foi realizada a caracterização microestrutural do material utilizando diferentes técnicas como microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de elétrons retroespalhados (EBSD), microscopia de feixe de íon focalizado (FIB), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de elétrons em área selecionada (SAED), difração de raios X (DRX), microdureza Vickers e dilatométrica. Os resultados mostraram que, durante o processamento ocorre a formação de precipitados micrométricos (0,1–0,3 µm) do tipo Fe<sub>3</sub>Mo e, para dissolvê-los e obter-se uma microestrutura martensítica, é necessário utilizar temperatura de solubilização entre 1000 °C e 1200 °C. Os precipitados nanométricos formados durante o envelhecimento a 480 °C por 3 – 6 horas, apresentaram morfologia arredondada, diâmetro médio de 1,5–3,0 nm e são dos tipos Fe<sub>2</sub>(Mo,Ti) e Ni<sub>3</sub>Mo. Maiores teores de titânio fazem com que, após envelhecimento, tenha-se apenas a presença de um tipo de precipitado, Fe<sub>2</sub>(Mo,Ti). Maiores teores de molibdênio acarretam em um aumento na quantidade e tamanho dos precipitados micrométricos, presença de austenita retida na microestrutura martensítica e aceleração da cinética de precipitação da fase Laves Fe<sub>2</sub>(Mo,Ti). Durante exposição em altas temperaturas ao ar, ocorre oxidação da superfície formando nos primeiros 2 µm de espessura, uma camada contendo óxidos de hematita, magnetita e kamiokita e também austenita. A austenita é estável à temperatura ambiente nesta região por causa de um gradiente de composição que torna esta região rica em níquel e cobalto.

Palavras-chave: Maraging 13Ni (400). Maraging 13%Ni-15%Co-10%-Mo. Aço. Martensita. Envelhecimento. Endurecimento por precipitação. Microestrutura.

## ABSTRACT

Fonseca, Daniela Passarelo Moura da. Phase transformations in solid state in maraging steels 13Ni (400) with variations in molybdenum and titanium contents. 2023. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

The 13Ni (400) maraging steels, also called as maraging 13%Ni steels, are ultra-high strength steels and the usual nominal composition is Fe-13%Ni-15%Co-10%Mo. They may contain small amounts of titanium and aluminum. The main strengthening mechanism of these steels is by precipitation hardening of several types of nanometric compounds, which occurs during aging after cooling in air. The aim of this thesis was to study experimentally the phase transformations in the solid state of five compositions of this steel (varying molybdenum and titanium contents) at different annealing temperatures (900–1200 °C for 1 hour) and different aging times (480 °C for 3–6 hours). For this, the microstructural characterization of the material was made using different techniques such as optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), chemical microanalysis by energy dispersive spectroscopy (EDS), electron backscatter diffraction (EBSD), focused ion beam (FIB), transmission electron microscopy (TEM), selected area electron diffraction (SAED), X-ray diffraction (XRD), Vickers microhardness and dilatometry. The results showed that, during the processing of 13Ni (400) maraging steels, the formation of micrometric precipitates (0.1–0.3  $\mu\text{m}$ ) of the  $\text{Fe}_3\text{Mo}$  type occurs. To dissolve them and obtain a martensitic microstructure, it is necessary to use annealing temperature between 1000 °C and 1200 °C. The nanometric precipitates formed during aging at 480 °C for 3–6 hours, had a spherical shape, mean diameter of 1.5–3.0 nm and they are of the  $\text{Fe}_2(\text{Mo},\text{Ti})$  and  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  types. For higher levels of titanium, after aging, only one type of precipitate was present,  $\text{Fe}_2(\text{Mo},\text{Ti})$ . Higher molybdenum contents lead to an increase in the amount and size of the micrometric precipitates, presence of retained austenite in the martensitic microstructure and acceleration of the precipitation kinetics of the Laves  $\text{Fe}_2(\text{Mo},\text{Ti})$  phase. During exposure to air at high temperatures, it occurs oxidation on the surface forming, in the first 2  $\mu\text{m}$  below the surface, a layer containing oxides of hematite, magnetite and kaminokite and also austenite. Austenite is stable at room temperature in this region due to a composition gradient that makes this region rich in nickel and cobalt.



Keywords: 13Ni (400) maraging. Maraging 13%Ni-15%Co-10%-Mo. Steel. Martensite. Aging. Precipitation hardening. Microstructure.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Alongamento versus limite de escoamento de aços convencionais .....	25
Figura 2 – Número de resultados encontrados ao buscar os termos “maraging 400”, “maraging 13Ni”, “maraging 300” e “maraging 18Ni” .....	27
Figura 3 – Fotografia do fragmento de meteorito 92%Fe-7%Ni, acervo do <i>Griffith Observatory</i> em Los Angeles-CA, Estados Unidos (fotografado em 2022) .....	29
Figura 4 – Ilustração esquemática das faixas de temperatura de solubilização e envelhecimento em função do tempo em aços maraging .....	32
Figura 5 – Diagrama de fases do sistema Fe-Ni na condição de equilíbrio e metaestável.....	33
Figura 6 – Variação porcentual do comprimento da amostra com relação ao seu tamanho inicial para o ciclo de aquecimento e resfriamento de 10 °C/s em um aço maraging 18Ni (350) .....	35
Figura 7 – Microestrutura esquemática da martensita em ripas formada nos aços maraging ..	36
Figura 8 – Efeito da difusão em contorno de grão (setas em verde) e difusão no volume (setas em vermelho).....	38
Figura 9 – Ilustração sobre modelo em que as discordâncias agem como tubos, formando um caminho de alta condutividade atômica pela rede/volume .....	39
Figura 10 – Variação da energia livre de Gibbs em função do raio do núcleo de segunda fase (precipitado) a partir de uma solução sólida supersaturada.....	42
Figura 11 – Diagrama esquemático mostrando a diminuição da energia livre total via transição de fases (linha contínua) e via transformação direta (linha segmentada) para ligas de Al-Cu endurecíveis por precipitação .....	43
Figura 12 – Ilustração da teoria de crescimento, átomos do soluto B difundem das redondezas da matriz $\alpha$ para os precipitados de fase $\beta$ .....	45
Figura 13 – Efeitos do tamanho de precipitados $\beta$ imersos em uma matriz contínua $\alpha$ : a) Curvas de energia livre de Gibbs para precipitados da fase $\beta$ com raios decrescentes ( $R_1 > R_2 > R_3$ ) em uma matriz contínua $\alpha$ ; b) Efeito do raio de curvatura nas linhas <i>solvus</i> ; e c) Efeito do raio de curvatura nas concentrações crescentes de soluto ( $X_1 < X_2 < X_3$ ) em equilíbrio.....	45
Figura 14 – Ilustração da teoria de engrossamento, átomos do soluto B difundem de um precipitado de fase $\beta$ de menor raio ( $R_2$ ) para um precipitado de maior raio ( $R_1$ ) .....	46
Figura 15 – Mudanças no tamanho de pacotes e largura de blocos versus tamanho de grão de austenita primária em aços Fe-0,2%C e maraging 18Ni .....	49
Figura 16 – Ilustração esquemática de uma curva de resistência mecânica ou dureza versus tempo de envelhecimento para aços maraging .....	50

Figura 17 – Interação entre uma discordância e precipitados coerentes causando o cisalhamento dos precipitados .....	51
Figura 18 – Mecanismo de interação entre uma discordância e precipitados incoerentes .....	52
Figura 19 – Efeito da adição de 8% de cobalto nas variações de resistividade elétrica (a) e de dureza Rockwell C (b) em uma liga Fe-18%Ni-5%Mo .....	54
Figura 20 – Diagrama Fe-Ni-Mo delimitando os campos das diferentes fases.....	55
Figura 21 – Secção isotérmica a 900 °C do diagrama Ni-Mo-Ti calculado e com pontos experimentais.....	57
Figura 22 – Secção isotérmica calculada do diagrama Fe-Mo-Ti a 850 °C mostrando a variação de composições (Mo e Ti) para teor de ferro constante (seta em vermelho).....	58
Figura 23 – Variação da dureza Vickers em função do tempo de envelhecimento (em segundos) para o aço Fe-13,01%Ni-15,30%Co-9,83%Mo-0,24%Ti em três temperaturas .....	59
Figura 24 – Diagrama TTP (Tempo-Temperatura-Precipitação) do aço maraging 13Ni-15Co-10Mo .....	60
Figura 25 – Variação da dureza Vickers em função do tempo de envelhecimento (em horas) em diversas temperaturas para o aço Fe-13%Ni-15%Co-10,1%Mo-0,2%Ti.....	61
Figura 26 – Imagens de BF-MET mostrando morfologia de a) blocos e b) ripas de austenita revertida em aços maraging .....	63
Figura 27 – Resultados obtidos em aço maraging Fe-17,7%Ni-15%Co-6,6%Mo-1,0%Ti envelhecidos a 480 °C, a) evolução da dureza e tenacidade à fratura versus tempo de envelhecimento e b) curva tensão-deformação .....	64
Figura 28 – Cinética de oxidação (variação da espessura de óxido com o tempo de exposição) no ar de um aço maraging 18Ni (300) em várias temperaturas.....	65
Figura 29 – Perfis de concentração de diversos elementos (O, Fe, Ni, Co, Mo) obtidos por AES-AIS no aço maraging 18Ni (300) após exposição a 540 °C por 90 minutos. A taxa de desbaste (sputtering rate) usada foi 19 nm/minuto .....	66
Figura 30 – a) Diagrama de fases esquemático Fe-O para 1 atm de P <sub>O2</sub> , b) Diagrama temperatura versus pressão parcial de oxigênio .....	67
Figura 31 – Fotografia das amostras iniciais de maraging 13Ni (400) .....	69
Figura 32 – Fotografia das amostras embaladas para tratamento térmico de solubilização.....	71
Figura 33 – Fotografia das amostras embaladas para tratamento térmico de envelhecimento	72
Figura 34 – Ilustração das três camadas obtidas para o estudo da superfície após aquecimento .....	74
Figura 35 – Ilustração explicativa sobre a nomenclatura das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 .....	80

Figura 36 – Diagramas de simulação por Thermo-Calc da fração volumétrica das possíveis fases presentes no equilíbrio.....	82
Figura 37 – Imagens mostrando as morfologias de grão, pacote, bloco e ripa características da microestrutura martensítica inicial .....	83
Figura 38 – Imagem de MO das amostras a) MS1, b) MS2C e c) MS3 solubilizadas a 900 °C por 1h. Ataque químico por imersão em Vilella .....	84
Figura 39 – Imagem de MEV das amostras a) MS1, b) MS2A, c) MS2B, d) MS2C e e) MS3 solubilizadas a 900 °C por 1h. Elétrons secundários (esquerda) e retroespalhados (direita), ataque químico por imersão em Vilella.....	85
Figura 40 – Imagem de MEV com elétrons retroespalhados e EDS pontual em regiões selecionadas, amostra MS1 solubilizada a 900 °C por 1h.....	87
Figura 41 – Imagem de MEV com elétrons retroespalhados e EDS pontual em regiões selecionadas, amostra MS2C solubilizada a 900 °C por 1h .....	88
Figura 42 – Difrátogramas de raios X com radiação $\text{CuK}\alpha$ ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) das amostras MS1, MS2C e MS3 solubilizadas a 900 °C por 1h.....	89
Figura 43 – Distribuição de diâmetro de precipitados nas amostras MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 900 °C por 1h.....	90
Figura 44 – Dureza das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 900 °C por 1h.....	91
Figura 45 – Imagem de MEV da amostra MS2C solubilizada a 1000 °C por 1h. Elétrons secundários (esquerda) e retroespalhados (direita), ataque eletrolítico em ácido perclórico 20% .....	92
Figura 46 – Imagem de MEV com elétrons retroespalhados e EDS pontual em regiões selecionadas, amostra MS2C solubilizada a 1000 °C por 1h .....	93
Figura 47 – Difrátogramas de raios X com radiação síncrotron ( $\lambda = 0,142350 \text{ \AA}$ ) das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 1000 °C por 1h.....	94
Figura 48 – Dureza das amostras MS1, MS2C e MS3 solubilizadas a 1000 °C por 1h.....	95
Figura 49 – Imagem de MO das amostras a) MS1, b) MS2C e c) MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1h. Ataque químico por imersão em Vilella .....	96
Figura 50 – Imagem de MEV das amostras a) MS1, b) MS2A, c) MS2B, d) MS2C e e) MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1h. Elétrons secundários (esquerda) e retroespalhados (direita), ataque químico por imersão em Vilella.....	97
Figura 51 – Imagem de BF-MET da amostra MS2C solubilizadas a 1200 °C por 1h.....	100
Figura 52 – Imagem de EBSD das amostras a) MS1, b) MS2C e c) MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1h.....	101

Figura 53 – Difractogramas de raios X com radiação $\text{CuK}\alpha$ ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) das amostras MS1, MS2C e MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1h.....	102
Figura 54 – Imagem de a) MO, b) e c) MEV (elétrons secundários) da amostra MS3.....	103
Figura 55 – Dureza das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1h.....	103
Figura 56 – a) Curvas de dilatométrica (aquecimento e resfriamento) e b) temperaturas $A_s$ , $A_f$ , $M_s$ e $M_f$ das amostras MS1, MS2C e MS3 .....	104
Figura 57 – Dureza das amostras solubilizadas a 900 °C, 1000 °C e 1200 °C por 1h.....	106
Figura 58 – Imagem de MEV da amostra MS2C solubilizada a a) 900 °C, b) 1000 °C e c) 1200 °C por 1h. Elétrons secundários, ataque químico por imersão em Vilella .....	107
Figura 59 – Dureza das amostras solubilizadas a a) 900 °C, b) 1000 °C e c) 1200 °C por 1 h e envelhecidas a 480 °C por 0–6 h .....	108
Figura 60 – Imagem de MEV da amostra MS2C solubilizada (0 h) a a) 900 °C, b) 1000 °C e c) 1200 °C por 1h e depois envelhecida a 480 °C por 3 e 6 h. Elétrons secundários, ataque químico por imersão em Vilella .....	109
Figura 61 – Gráfico com os valores de dureza Vickers (HV1) das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 (solubilizadas as 1200 °C por 1 h e envelhecidas a 480 °C) em função do a) tempo de envelhecimento e da b) composição .....	112
Figura 62 – Curva tensão-deformação ilustrando o aumento da resistência mecânica pela precipitação e o aumento da ductilidade pelo efeito TRIP em aços maraging.....	115
Figura 63 – Imagem de MO das amostras a) MS1, b) MS2A, c) MS2B, d) MS2C e e) MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1h (0 h) e envelhecidas a 480 °C por 3 e 6 h. Ataque químico por imersão em Vilella.....	117
Figura 64 – Imagem de MEV das amostras a) MS1, b) MS2A, c) MS2B, d) MS2C e e) MS3 .....	119
Figura 65 – Imagem de MEV da amostra MS1 solubilizada a 900 °C por 1h a) não-envelhecida, b) envelhecida a 480 °C por 3 h e c) envelhecida a 480 °C por 6 h. ....	120
Figura 66 – Imagem de FIB/iCC da amostra s) MS1, b) MS2C e MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1h e envelhecidas a 480 °C por 6 h. Amostras como polidas .....	121
Figura 67 – Ilustração esquemática mostrando a estrutura de ripas de martensita em ligas de a) baixo teor de carbono (0–0,4%C) e b) alto teor de carbono (0,6%C).....	121
Figura 68 – Imagem de MET da amostra MS2C a) não-envelhecida, b) envelhecida a 480 °C por 3 h e c) envelhecida a 480 °C por 6 h. BF-TEM (esquerda), HRTEM (direita) e SAED (inserida) no eixo de zona $[111]_M$ , amostras preparadas por FIB .....	123

Figura 69 – Padrão de difração de elétrons da a) estrutura CCC (simulado), b) amostra MS2C não-envelhecida e da c) amostra MS2C envelhecida a 480 °C por 6 h para o eixo de zona [001] .....	125
Figura 70 – Amostra MS1 envelhecida a 480 °C por 6 h a) Imagem de BF-TEM b) Imagem de DF-TEM dos precipitados, c) SAED no eixo de zona [011] do precipitado e [012] da matriz e d) ilustração esquemática dos spots referentes aos precipitados .....	126
Figura 71 – Amostra MS2C envelhecida a 480 °C por 3 h a) Imagem de BF-TEM b) Imagem de DF-TEM dos precipitados, c) Imagem de DF-TEM de um bloco da matriz no eixo de zona [001], d) Imagem de DF-TEM de outro bloco da matriz no eixo de zona [111] e e) SAED nos eixos de zona [011] e [111] da matriz.....	128
Figura 72 – Amostra MS2C envelhecida a 480 °C por 3 h a) Imagem de BF-TEM b) Imagem de DF-TEM dos precipitados, c) SAED no eixo de zona [122] do precipitado e [111] da matriz e d) ilustração esquemática dos spots referentes aos precipitados .....	129
Figura 73 – Amostra MS2C envelhecida a 480 °C por 6 h a) Imagem de BF-TEM b) Imagem de DF-TEM dos precipitados e c) SAED no eixo de zona [122] do precipitado e [111] da matriz .....	130
Figura 74 – HRTEM da amostra MS2C envelhecida a 480 °C por 6 h, FFTs inseridas.....	131
Figura 75 – Amostras de aço maraging Fe-17,7%Ni-15,0%Co-6,6%Mo-1,0%Ti envelhecidas a 480 °C por 4 h, a) BF-TEM e SAED do eixo de zona [011] <sub>M</sub> b) HRTEM e FTT do precipitado Ni <sub>3</sub> Ti .....	132
Figura 76 – HRTEM em um contorno de bloco da amostra MS2C envelhecida a 480 °C por 6 h, SAED inseridas .....	134
Figura 77 – Amostra MS3 envelhecida a 480 °C por 6 h a) Imagem de BF-TEM b), c) e d) Imagem de DF-TEM dos precipitados de três reflexões diferentes, e) SAED no eixo de zona [011] da matriz.....	135
Figura 78 – SAEDs das amostras a) MS1, b) MS2C envelhecida por 3 h c) MS2C envelhecida por 6 h e d) MS3 no eixo de zona [111] da matriz .....	137
Figura 79 – SAEDs das amostras a) MS1, b) MS2C envelhecida por 3 h c) MS2C envelhecida por 6 h e d) MS3 no eixo de zona [001] da matriz .....	137
Figura 80 – a) Ilustração esquemática e imagens de MEV da amostra na b) direção z (normal) da camada externa e na c) direção y (transversal). Elétrons retroespalhados, sem preparação metalográfica .....	145
Figura 81 – Difratoograma de raios X da amostra na direção z da a) camada externa, b) camada intermediária e do c) bulk.....	145
Figura 82 – Difratoograma de raios X da camada intermediária na direção z variando o ângulo da radiação incidente na amostra de 3° (raso) a 12° (fundo).....	146
Figura 83 – Composição qualitativa dos elementos por microanálise EDS ao longo da profundidade da amostra a) camada externa, b) camada intermediária e c) Bulk.....	147

Figura 84 – Diagrama Fe-Ni-Mo delimitando os campos das diferentes fases. Inserido em rosa a composição do bulk (cruz) e a composição da camada intermediária (círculo)..... 148

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição nominal típica dos aços maraging (% em massa).....	26
Tabela 2 – Características e propriedades dos principais elementos químicos presentes nos aços maraging.....	41
Tabela 3 – Mecanismos de endurecimento causado por partículas/precipitados .....	53
Tabela 4 – Composição química (%massa) dos aços maraging estudados .....	70
Tabela 5 – Resumo das técnicas de análise microestrutural utilizadas no trabalho .....	73
Tabela 6 – Fichas ICSD utilizadas neste trabalho .....	78
Tabela 7 – Composição química (%massa) obtida por EDS geral em área de 60 x 60 µm das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 900 °C por 1h.....	88
Tabela 8 – Quantificação de precipitados obtida por estereologia quantitativa em áreas de 30 x 25 µm das amostras MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 900 °C por 1h.....	91
Tabela 9 – Composição química (%massa) obtida por EDS geral em área de 300 x 300 µm das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1h.....	99
Tabela 10 – Quantificação de precipitados obtida por estereologia quantitativa em áreas de 520 x 300 nm da amostra MS2C envelhecida a 480 °C * .....	133
Tabela 11 – Resumo sobre as características dos precipitados de cada amostra.....	139



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4D-STEM	<i>Four-Dimensional Scanning Transmission Electron Microscopy</i> (microscopia eletrônica de varredura-transmissão em quatro dimensões)
AES	<i>Auger Electron Spectroscopy</i> (espectroscopia de elétrons Auger)
AIS	<i>Argon Ion Sputtering</i> (desbaste com íons de argônio)
ALS	Advanced Light Source
APT	<i>Atom Probe Tomography</i> (tomografia por sonda atômica)
AR	Austenita Retida
BF	<i>Bright Field</i> (campo claro)
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CCTM	Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais
CEATIM	Centro de Equipamentos de Alta Tecnologia do Inmetro para uso Multiusuário
CFC	Cúbica de Face Centrada
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
COPESP	Coordenadoria para Projetos Especiais
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
DF	<i>Dark Field</i> (campo escuro)
DP	<i>Dual Phase</i>
DRX	Difração de Raios X
EBSD	<i>Electron Backscatter Diffraction</i> (difração de elétrons retroespalhados)
EDE	Energia de Defeito de Empilhamento
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (espectroscopia de energia dispersiva)
EPUSP	Escola Politécnica da USP
EQ	Estereologia Quantitativa
ESR	<i>Electroslag Remelting</i> (refusão por escória eletrocondutora)
FFT	<i>Fast Fourier Transform</i> (transformada de Fourier)

FIB	<i>Focused Ion Beam</i> (microscopia de feixe de íon focalizado)
GP	Guinier-Preston
HC	Hexagonal Compacta
HRC	dureza Rockwell C
HRTEM	<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i> (microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução)
HV	dureza Vickers
iCC	<i>Ion Channeling Contrast</i> (contraste por canalização de íons)
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
Inmetro	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
K-S	Kurdjumov–Sachs
LabMicro	Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica
LBNL	Lawrence Berkeley National Laboratory
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
LPC	Laboratório de Processos Cerâmicos
M	Martensita
MA	Manufatura Aditiva
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
N-W	Nishiyama-Wassermann
PMI	Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo
PMT	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
PrInt	Programa Institucional de Internacionalização
ROI	<i>Region Of Interest</i> (regiões de interesse)

SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i> (difração de elétrons em área selecionada)
SDDs	<i>Silicon Drift Detector s</i> (detectores de desvio de silício )
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> (microscopia eletrônica de varredura-transmissão)
TRIP	<i>TRansformation-Induced Plasticity</i> (plasticidade induzida por transformação)
TWIP	<i>TWinning-Induced Plasticity</i> (plasticidade induzida por maclação)
UHS	<i>Ultra-high Strength</i> (ultra-alta resistência mecânica)
USP	Universidade de São Paulo
VAR	<i>Vacuum Arc Remeltig</i> (refusão a arco sob vácuo)
VIM	<i>Vacuum Induction Melting</i> (fusão por indução a vácuo)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>25</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>29</b>
2.1	DESENVOLVIMENTO DOS AÇOS MARAGING .....	29
2.2	TRATAMENTOS TÉRMICOS, TRANSFORMAÇÕES DE FASES E MICROESTRUTURAS .....	32
2.2.1	<b>Martensita .....</b>	<b>35</b>
2.2.2	<b>Nucleação, crescimento e engrossamento de precipitados.....</b>	<b>37</b>
2.2.3	<b>Endurecimento por precipitação.....</b>	<b>47</b>
2.3	INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	53
2.4	CARACTERÍSTICAS DOS PRECIPITADOS EM AÇOS MARAGING.....	56
2.5	RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO.....	64
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>69</b>
3.1	MATERIAIS.....	69
3.2	TRATAMENTOS TÉRMICOS .....	70
3.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	72
3.3.1	<b>Preparação das amostras .....</b>	<b>73</b>
3.3.2	<b>MO .....</b>	<b>75</b>
3.3.3	<b>MEV/EDS .....</b>	<b>75</b>
3.3.4	<b>FIB/iCC.....</b>	<b>75</b>
3.3.5	<b>MET .....</b>	<b>76</b>
3.3.6	<b>Estereologia quantitativa .....</b>	<b>76</b>
3.3.7	<b>DRX .....</b>	<b>77</b>
3.3.8	<b>Microdureza Vickers .....</b>	<b>78</b>
3.3.9	<b>Dilatometria.....</b>	<b>78</b>
3.3.10	<b>Thermo-Calc .....</b>	<b>79</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>80</b>
4.1	POSSÍVEIS FASES PRESENTES NO EQUILÍBRIO.....	81
4.2	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SOLUBILIZAÇÃO.....	83
4.2.1	<b>Caracterização microestrutural do material solubilizado a 900 °C.....</b>	<b>84</b>
4.2.2	<b>Caracterização microestrutural do material solubilizado a 1000 °C.....</b>	<b>92</b>
4.2.3	<b>Caracterização microestrutural do material solubilizado a 1200 °C.....</b>	<b>95</b>

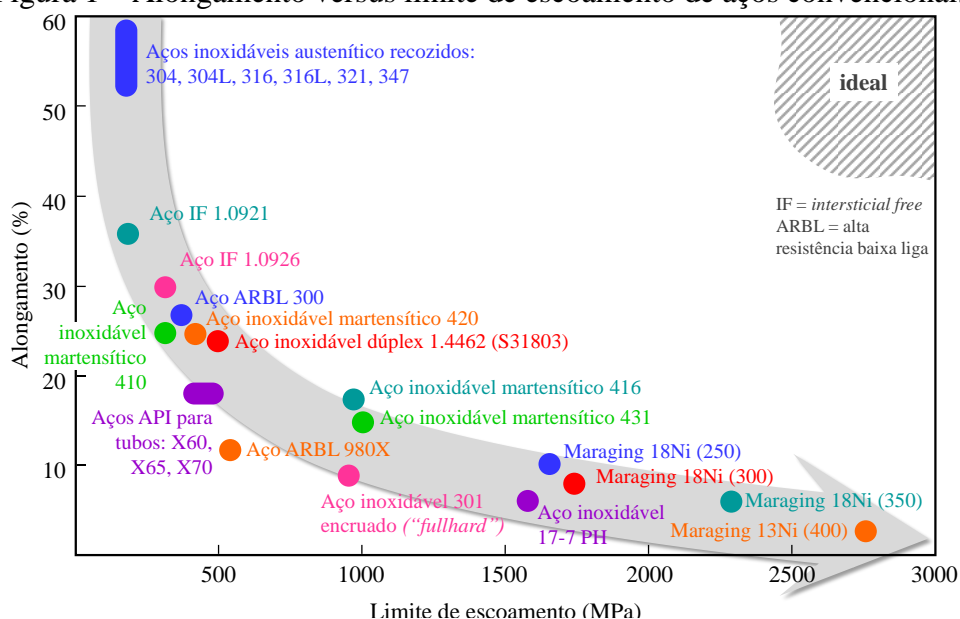
<b>4.2.4</b>	<b>Comparação entre a solubilização a 900 °C, 1000 °C e 1200 °C .....</b>	<b>106</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Influência da temperatura de solubilização após o envelhecimento .....</b>	<b>108</b>
<b>4.3</b>	<b>ANÁLISE MICROESTRUTURAL APÓS ENVELHECIMENTO E A INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA .....</b>	<b>111</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Amostra MS1 (7,5%Mo) envelhecida a 480 °C por 6 h .....</b>	<b>125</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Amostra MS2C (11%Mo) envelhecida a 480 °C por 3 h .....</b>	<b>127</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Amostra MS2C (11%Mo) envelhecida a 480 °C por 6 h .....</b>	<b>130</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Amostra MS3 (15%Mo) envelhecida a 480 °C por 6 h .....</b>	<b>134</b>
<b>4.3.5</b>	<b>Caracterização dos precipitados .....</b>	<b>137</b>
<b>4.3.6</b>	<b>Desafios da caracterização dos precipitados .....</b>	<b>141</b>
<b>4.4</b>	<b>FORMAÇÃO DE AUSTENITA NA SUPERFÍCIE OXIDADA .....</b>	<b>144</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>150</b>
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>152</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>154</b>
	<b>APÊNDICE .....</b>	<b>164</b>
	<b>ANEXO.....</b>	<b>165</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços têm sido os materiais metálicos de engenharia mais utilizados nos últimos dois séculos e muito provavelmente também serão no século atual. A produção anual de aços em 2019 atingiu cerca de 1,8 bilhão de toneladas. Isto se deve a um conjunto de fatores: alta disponibilidade de minério com alto teor de ferro contido, relativamente fácil redução do minério para metal (ferro gusa), disponibilidade de tecnologias de fabricação avançadas e consagradas, existência de milhares de composições de aços com propriedades e geometrias diferenciadas que preenchem as mais diferentes exigências de projeto, além de preço relativamente baixo do produto final. [1]

Significantes esforços na indústria e pesquisa, utilizando diferentes abordagens, têm sido feitos a fim de obter-se aços cada vez mais resistentes aos esforços mecânicos, gerando as mais diversas ligas, conforme mostrado na Figura 1. A fim de melhorar ainda mais a combinação de resistência e ductilidade, mais elementos de liga têm sido adicionados e sistemas de liga mais sofisticados têm sido cogitados empregando vários mecanismos, incluindo aços bifásicos (*Dual Phase – DP*), aços de plasticidade induzida por transformação (*Transformation-Induced Plasticity – TRIP*), aços de plasticidade induzida por maclação (*TWinning-Induced Plasticity – TWIP*) e aços maraging. Aços maraging 13Ni (400) são classificados como sendo de ultra-alta resistência mecânica (*ultra-high strength – UHS*) e podem atingir limite de escoamento na ordem de 2500–3000 MPa. [2, 3]

Figura 1 – Alongamento versus limite de escoamento de aços convencionais



Fonte: a autora.

Valores obtidos (e confirmados) de catálogos de diferentes fabricantes.

Os aços maraging são aços com baixo teor de carbono (menor que 0,01%<sup>1</sup>), concentração total de elementos de liga (níquel, cobalto e molibdênio) acima de 30%, com pequenas adições de titânio e eventualmente de alumínio. Após solubilização a partir do campo austenítico e resfriamento ao ar, apresentam uma martensita dúctil e tenaz do tipo ripa (*lath*). O aumento de resistência mecânica ocorre via endurecimento por precipitação (*precipitation hardening*), causado por compostos intermetálicos que precipitam durante o envelhecimento (*aging*) da martensita na faixa de 400 a 600 °C. [4]

As variações nas porcentagens dos elementos de liga conferem ao aço maraging diferentes níveis de limite de escoamento (LE) e, por isso, são classificados de acordo com o limite e escoamento mínimo (em ksi) alcançado para uma dada composição após o envelhecimento, conforme apresentado na Tabela 1. Por exemplo, um aço maraging 18Ni (200) tem LE acima de 200 ksi (1380 MPa), enquanto o LE do maraging 13Ni (400) deve superar 400 ksi (2760 MPa).

Tabela 1 – Composição nominal típica dos aços maraging (% em massa)

Elemento/Aço	18Ni (200)	18Ni (250)	18Ni (300)	18Ni (350)	13Ni (400)
Ni	18	18	18	18	13
Co	8,5	8,5	9,0	12,5	15,0
Mo	3,3	5,0	5,0	4,2	10,0
Ti	0,2	0,4	0,7	1,6	<0,2
Al	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
C	< 0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,02
Si+Mn	< 0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20

Fonte: [5, 6].

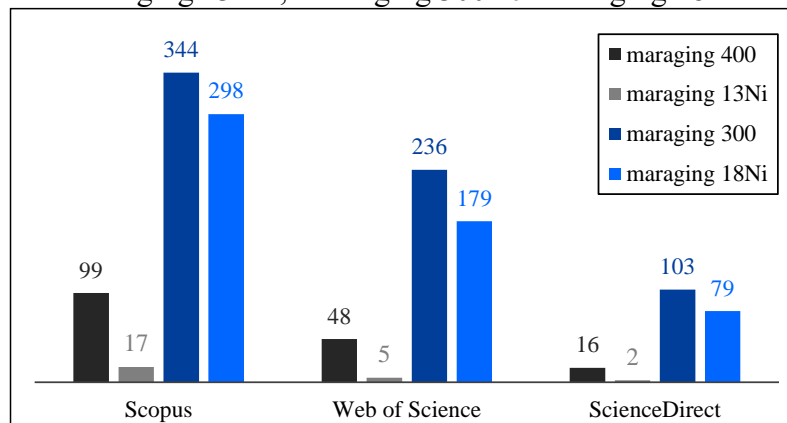
O desenvolvimento dos aços maraging teve início na década de 1950, desde então, a diretriz que tem norteado seu desenvolvimento, assim como a maioria das classes convencionais de aços, é o contínuo aumento de resistência mecânica, garantindo um nível mínimo de tenacidade à fratura. [6–9] Trabalhos anteriores sobre aços maraging 13Ni (400) já indicaram repetidamente que é possível atingir altíssimos valores de resistência mecânica com estes aços, enquanto o limite de escoamento de 400 ksi (2760 MPa) tem representado uma baliza superior para os aços maraging 18Ni. [6–8]

No entanto, a chave para o equilíbrio entre as propriedades mecânicas pode estar em sacrificar parte da resistência em favor do aumento da tenacidade, por meio de modificações

<sup>1</sup> Quando não especificadas, as porcentagens utilizadas nas descrições das ligas deste trabalho se referem à porcentagem em massa.

microestruturais. Há poucos trabalhos sobre maraging 13Ni (400), conforme pode ser observado na Figura 2, que apresenta o número de resultados encontrados nas principais bases de dados científicos ao realizar buscas com os termos “maraging 400” e “maraging 13Ni”. Buscou-se também os termos “maraging 300” e “maraging 18Ni” a fim comparativo. Estudar a metalurgia física da precipitação e as características dos precipitados responsáveis por essa alta resistência mecânica, pode contribuir para preencher essa lacuna no conhecimento científico e estabelecer bases para um futuro desenvolvimento e aperfeiçoamento dos aços maraging 13Ni (400).

Figura 2 – Número de resultados encontrados ao buscar os termos “maraging 400”, “maraging 13Ni”, “maraging 300” e “maraging 18Ni”



FONTE: a autora.

Consulta realizada em 07 de dezembro de 2022.

Quando se trata de estudos específicos sobre a metalurgia física desse aço, a literatura é ainda mais escassa e grande parte dos trabalhos são das décadas seguintes ao desenvolvimento do aço maraging 13Ni (400) até a década de 1990. [4, 6, 10–12] Mais recentemente, alguns grupos têm estudado as particularidades do endurecimento por precipitação desses aços variando composição (elementos e porcentagens), processamento e tratamentos térmicos. Os trabalhos indicam que a cinética das transformações de fases dos aços maraging sofre grande influência da composição química e que os parâmetros tempo e temperatura, já bem consolidados para as classes 18Ni, não se aplicam diretamente ao maraging 13Ni (400). Em relação aos precipitados formados, tem-se observado, após envelhecimento, a presença reiterada de dois tipos:  $Ni_3Mo$ ,  $Ni_3Ti$  e a fase de Laves  $Fe_2(Mo,Ti)$ . No entanto, nem todos os trabalhos concordam entre si sobre os tipos e as características dos precipitados presentes, pois, caracterizá-los não é uma tarefa trivial, devido principalmente a suas dimensões pequenas (geralmente se apresentam menores do que 100 nm) e por parte deles terem a mesma estrutura cristalina. [8, 13–20]



Neste cenário, esta tese de doutorado teve como objetivo estudar experimentalmente as transformações de fase no estado sólido de cinco composições de aço maraging 13Ni (400) (uma baseada na composição base, duas variando o teor de molibdênio e duas variando o teor de titânio), variando a temperatura de solubilização (900 °C, 1000 °C e 1200 °C – por 1 hora) e variando o tempo de envelhecimento (480 °C por 3 – 6 horas).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 DESENVOLVIMENTO DOS AÇOS MARAGING

Ligas do sistema ferro-níquel, base dos aços maraging, foram utilizadas pelo homem muito antes do descobrimento do elemento químico níquel (em 1751) e antes do nascimento dos aços comerciais ligados ao níquel, que ocorreu por volta de 1888/1889. Existem diversas evidências arqueológicas de que os meteoritos, em geral ligas ferro-níquel, tenham sido utilizados pelos nossos ancestrais na pré-história para confeccionar armas, ferramentas e joalheria. [7, 21] Como exemplo, tem-se o meteorito 92%Fe-7%Ni mostrado na Figura 3. Com 122 kg, é um fragmento de um meteorito de 27000 kg encontrado em *Barringer Meteor Crater* no Arizona e faz parte do acervo do *Griffith Observatory* (Los Angeles-CA, Estados Unidos).

Figura 3 – Fotografia do fragmento de meteorito 92%Fe-7%Ni, acervo do *Griffith Observatory* em Los Angeles-CA, Estados Unidos (fotografado em 2022)



FONTE: a autora.

O termo “maraging” é referente ao envelhecimento (*aging*) da martensita (*martensite*), mais especificamente uma martensita que é facilmente obtida em baixas taxas de resfriamento devido ao alto teor de Ni no aço. [2] Os aços maraging foram comercialmente desenvolvidos por Clarence George Bieber da empresa norte americana *The International Nickel Company Inc.* (o pedido de patente foi depositado em 11 setembro de 1959 e foi concedida em 11 de

junho de 1963), com teor de níquel por volta de 25%. [21, 22] Em seguida, em 1962, outros pesquisadores da mesma companhia publicaram um trabalho sobre aços maraging, com teor de níquel por volta de 18%, que foi a composição base que acabou predominando por apresentar tenacidade superior. [23] Na década de 1970, devido à queda da disponibilidade e aumento dos preços do cobalto, muitos estudos focaram no desenvolvimento de aços maraging isentos de cobalto, que apresentavam propriedades inferiores. Estudos de novas composições resultaram em uma variedade de aços maraging com diferentes elementos de liga para precipitação (por exemplo: alumínio, titânio, cobre, cromo e molibdênio) e também ligas com menores teores de níquel. [2, 24] Mais recentemente, também têm sido estudados aços maraging com efeito TRIP, cuja microestrutura inicial consiste em uma matriz contendo martensita + austenita retida, esses aços apresentaram uma ductilidade superior aos aços maraging convencionais. [25, 26]

Após anos de estudo e aprimoramentos da composição dos aços maraging, o sistema Fe-Ni-Co-Mo-Ti ficou bem estabelecido e iniciou-se o desenvolvimento de aços maraging com resistência mecânica crescente (e tenacidade decrescente), tais como maraging 18Ni (200), 18Ni (250), 18Ni (300) e 18Ni (350). [5, 8, 9] Ao final desta etapa, concluiu-se que, para aumentar ainda mais a resistência mecânica dos aços maraging, a composição base deveria ser modificada e desta maneira chegou-se aos aços maraging com limite de escoamento da ordem de 3 GPa, usando-se a composição base Fe-13%Ni-15%Co-10%Mo-Ti. [4, 6, 7, 27, 28] Essa nova classe de aços, disponível comercialmente desde meados da década de 1980, passou a ser designada popularmente como maraging 400, maraging 13Ni ou maraging 13Ni (400).

No universo dos aços, aços maraging são materiais caros, cuja produção pode ser medida na escala de milésimo da produção mundial total de aços. Seu preço é mais elevado que o de aços altamente ligados que contém mais de 20% em massa de elementos de liga, como por exemplo os aços inoxidáveis austeníticos e dúplex. [28, 29] Por exemplo, enquanto o preço de um aço inoxidável austenítico 316 é 11,8 BRL/Kg e de um aço inoxidável duplex 329 é 19,3 BRL/Kg, o preço de um aço maraging 18Ni (300) é 101 BRL/Kg. [30]

Essa alta precificação é decorrente essencialmente à exigência de matérias primas de custo mais elevado (principalmente níquel, cobalto e molibdênio) e necessidade de processos especiais. A exigência mais restritiva é o baixo teor de carbono, fósforo e enxofre especificado para o produto final. Esses teores são controlados, essencialmente, via controle de matérias primas e processamentos especiais. A primeira fusão dos aços maraging é em geral realizada em forno de indução a vácuo (*Vacuum Induction Melting – VIM*) e é seguida de refusão a arco sob vácuo (*Vacuum Arc Remelting – VAR*) e, eventualmente, de refusão em forno de escória eletrocondutora (*Electroslag Remelting – ESR*). Tais processos de fusão e refusão são especiais,

isto é, diferentes daqueles usados na fabricação dos aços comuns. [31] Em suma, as corridas de aços maraging envolvem massas menores e usam tecnologias mais caras, mas que são tecnologias disponíveis e bem consolidadas no mercado. A grande quantidade de elementos de liga nos aços maraging exige também temperaturas elevadas e tempos longos de homogeneização, que deve anteceder a conformação mecânica.

Em relação às rotas de processamento mais modernas, tem sido utilizada também a técnica de manufatura aditiva (MA) na fabricação de aços maraging. Essa tecnologia permite a produção rápida de produtos de geometria complexa, em pequenas quantidades a um preço unitário menor. Além da redução de custos associados à pós-produção, há de se considerar que o produto final parte de um modelo computacional e é do tipo “*near-net-shape*”. Estudos indicam que os resultados obtidos têm sido promissores, entretanto, as peças processadas via MA ainda apresentam ductilidade e tenacidade inferiores às obtidas via rotas de processamento convencionais. [28, 32]

Duas características vantajosas contribuem para a escolha dos aços maraging em algumas aplicações: boa deformabilidade e usinabilidade da martensita CCC (Cúbica de Corpo Centrado), que facilitam a obtenção de variadas geometrias após a têmpera, e grande estabilidade dimensional durante o envelhecimento.

Os aços maraging são praticamente indispensáveis em aplicações civis comuns, como em matrizes para injeção de plásticos, e em aplicações estratégicas nas indústrias aeronáutica (é usado em componentes aeroespaciais de carga pesada), aeroespacial, nuclear e militar. [24, 33, 34] Uma das aplicações mais estratégicas dos aços maraging, ocorre na forma de chapas e tubos de parede fina, na construção de ultra centrífugas para enriquecimento isotópico de urânio. [27, 35] Por exemplo, o aumento de resistência mecânica dos aços maraging possibilita o aumento da velocidade periférica máxima (“*maximum peripheral speed*”) de componentes rotativos das ultracentrífugas, que por sua vez, possibilita o aumento do desempenho de separação isotópica (“*separation performance*”); 10% de aumento na velocidade periférica resulta em 46% de aumento na separação máxima. [28]

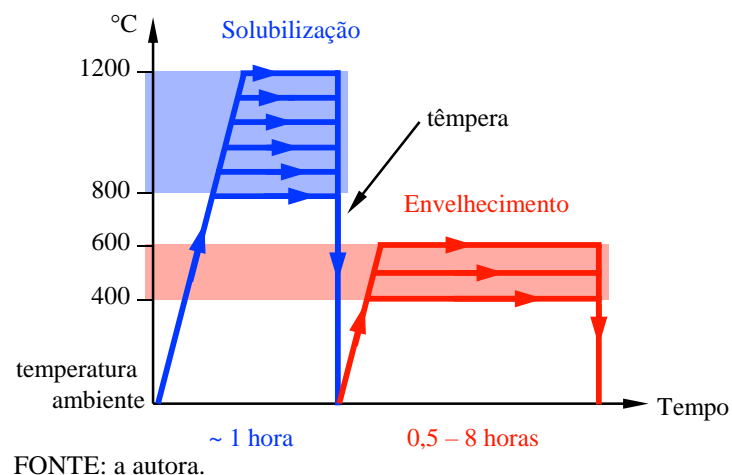
Após cerca de 60 anos de existência, ainda existem muitas lacunas de conhecimento sobre os aços maraging. Parte dessa lacuna é devida à limitação das técnicas experimentais que não fornecem resolução para caracterizar os precipitados nanométricos. Cada vez mais, novas e mais potentes, técnicas experimentais têm surgido e podem complementar os estudos em maraging, como por exemplo: microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*High Resolution Transmission Electron Microscopy – HRTEM*) com correção de aberração possibilitando melhores resoluções (de ordem atômica); *Four-Dimensional Scanning*

*Transmission Electron Microscopy*<sup>2</sup> (4D-STEM) que por coletar mais sinais emitidos pela amostra consegue gerar dados com informações localizadas sobre a estrutura, composição, defeitos, etc; Super-X EDS (ou XEDS) que são EDSs que utilizam um sistema contendo quatro detectores (*silicon drift detectors* – SDDs) que conseguem aumentar substancialmente a sensibilidade de detecção; ou tomografia por sonda atômica (*Atom Probe Tomography* – APT) que fornece mapas de composição química na escala atômica. [16, 36–38] Além de técnicas experimentais, com a crescente disponibilidade de computadores muito rápidos e o progresso simultâneo no desenvolvimento e compreensão de algoritmos eficientes e aprendizado de máquina (*machine learning*), as simulações numéricas também têm auxiliado no desenvolvimento e estudo da metalurgia física de metais. [39, 40]

## 2.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS, TRANSFORMAÇÕES DE FASES E MICROESTRUTURAS

Os altos níveis de resistência mecânica dos aços maraging podem ser alcançados graças à uma combinação sinérgica da composição química e dos tratamentos térmicos característicos de uma liga endurecível por precipitação: solubilização, têmpera e envelhecimento. A influência da composição química será abordada no item 2.3. A Figura 4 representa graficamente os tratamentos térmicos e indica as faixas de temperaturas e tempos típicos para aços maraging.

Figura 4 – Ilustração esquemática das faixas de temperatura de solubilização e envelhecimento em função do tempo em aços maraging



<sup>2</sup> Termo ainda sem tradução para o português

As faixas de temperaturas e as possíveis fases que podem ser formadas durante os tratamentos térmicos são indicadas pelo diagrama de fases de uma liga; a Figura 5 mostra o diagrama de fases do sistema ferro-níquel, na condição de equilíbrio e metaestável. Dada a composição da liga (13–18%Ni), no tratamento térmico de solubilização, o material é aquecido a uma temperatura suficiente para atingir o campo da fase austenita ( $\gamma$  – Figura 5 no equilíbrio e metaestável região 1) e mantido por um determinado tempo para que os átomos de soluto possam difundir pelo material e formar uma solução sólida de uma única fase (100% austenita – CFC), esse tratamento térmico também pode ser chamado de austenitização. [41, 42]

Figura 5 – Diagrama de fases do sistema Fe-Ni na condição de equilíbrio e metaestável

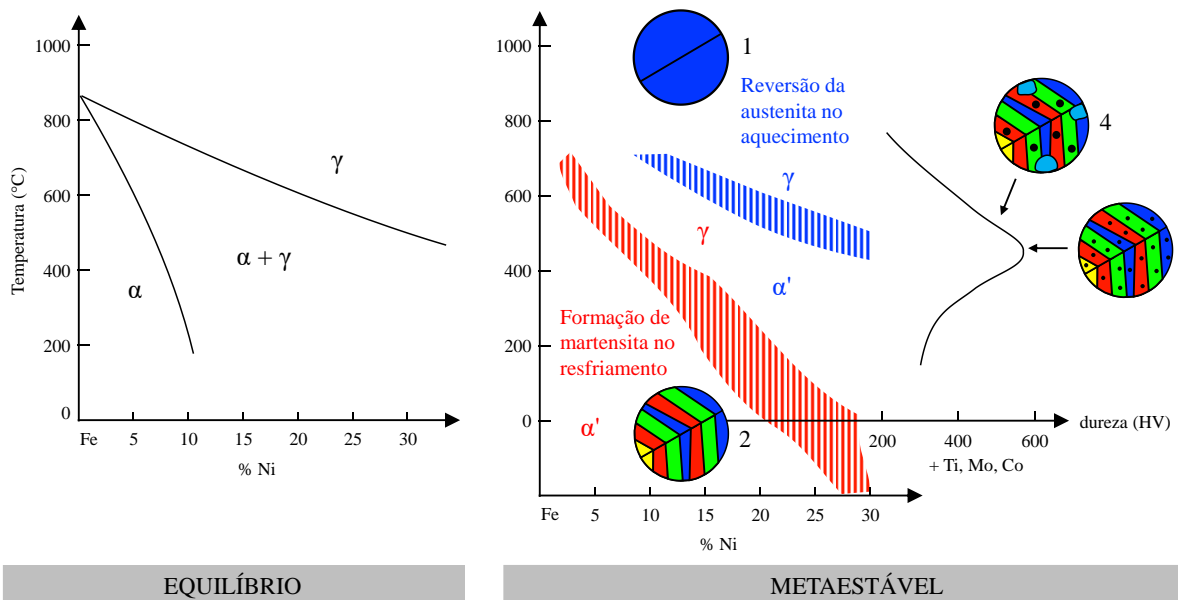


Diagrama de fases do sistema Fe-Ni no equilíbrio (esquerda) mostrando os campos da austenita ( $\gamma$ ) e da martensita ( $\alpha$ ) e na condição metaestável (direita) ilustrando a microestrutura da (1) austenita CFC em solução sólida, (2) martensita CCC dúctil, (3) endurecimento por precipitação da martensita por pequenos precipitados intermetálicos durante o envelhecimento e (4) super envelhecimento e austenita revertida.

FONTE: modificado de [31, 41]

Na têmpera, o aço maraging é resfriado rapidamente (no caso dos aços maraging, resfriamento ao ar é em geral suficiente) até a temperatura ambiente no campo da fase martensita ( $\alpha'$  – Figura 5 região 2), formando uma solução sólida supersaturada e metaestável (100% martensita) com estrutura CCC. Nela os átomos são mantidos em suas posições de solução sólida, pois, não há tempo suficiente para difusão e formação de precipitados (o que ocorreria na condição de equilíbrio). Como é resultante de uma transformação de fase não difusional, a martensita tem a mesma composição da austenita mãe. [41, 42]

No tratamento térmico de envelhecimento, a martensita, que é uma solução sólida supersaturada, é aquecida até uma temperatura intermediária já no campo das fases

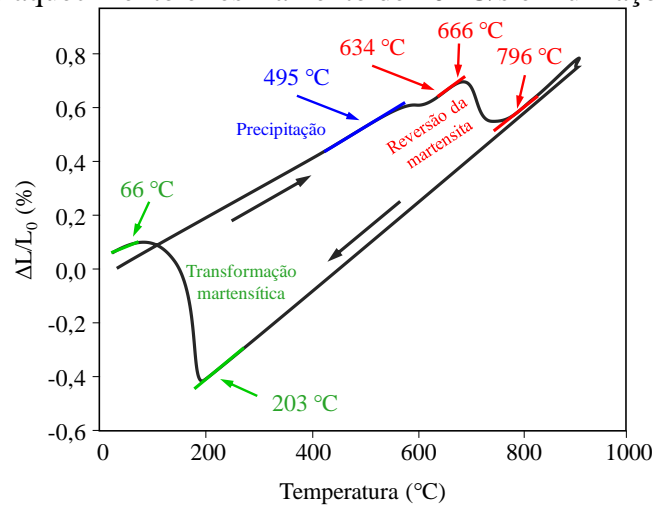
martensita + compostos intermetálicos dos aços maraging (que serão discutidos mais adiante), onde a difusão começa a se tornar expressiva novamente. As possíveis fases intermetálicas começam a precipitar formando finas partículas dispersas na matriz (precipitados), Figura 5 região 3. São esses precipitados os principais responsáveis pelo aumento da resistência mecânica e dureza dos aços maraging. [41, 42]

Para temperaturas mais elevadas (acima de aproximadamente 500 °C), a dureza começa a diminuir devido ao engrossamento dos precipitados e a dissolução parcial deles, o que favorece a formação de austenita revertida. Essa diminuição da dureza que ocorre ao realizar o envelhecimento em temperaturas mais altas ou por longos períodos é denominada superenvelhecimento (*overaging*). [41]

A temperatura em que a martensita começa a se formar em uma dada liga é chamada de  $M_s$ . Essa temperatura reflete a quantidade de força motriz termodinâmica necessária para iniciar a transformação por cisalhamento da austenita em martensita. Elementos de liga influenciam na  $M_s$ , com exceção do cobalto, todos elementos de liga habituais nos aços maraging diminuem a  $M_s$  de um aço. A temperatura onde a transformação martensítica está completa é denominada  $M_f$ . A  $M_f$  em aços maraging situa-se acima da temperatura ambiente, o que significa que, de forma geral, a temperatura ambiente tem-se 100% de fase martensítica. No entanto, elementos de liga, especialmente os elementos estabilizadores da fase austenita, podem diminuir a  $M_f$ , que pode cair para abaixo da temperatura ambiente, resultando na presença de austenita retida (austenita restante que não se transformou em martensita). [2, 43]

Esses valores de temperatura de transformações são frequentemente determinados experimentalmente pela técnica de dilatométrica. A Figura 6 ilustra uma curva dilatométrica obtida experimentalmente para um aço maraging 18Ni (350) (vide composição típica na Tabela 1) evidenciando as principais transformações de fases que ocorrem nesses aços (precipitação, reversão da martensita em austenita ou austenitização e a transformação martensítica) com suas respectivas temperaturas. Essas temperaturas podem variar de acordo com a composição e com os parâmetros experimentais, especialmente com as velocidades de aquecimento e de resfriamento, conforme observado por Carvalho et al. [44] Para a maioria dos aços maraging, as temperaturas de início e término da transformação martensítica ( $M_s$  e  $M_f$ ) estão entre 200 °C e 300 °C, apresentando microestrutura 100% martensítica à temperatura ambiente. A presença de austenita retida não é esperada para esses aços. [5]

Figura 6 – Variação percentual do comprimento da amostra com relação ao seu tamanho inicial para o ciclo de aquecimento e resfriamento de 10 °C/s em um aço maraging 18Ni (350)



FONTE: traduzido e adaptado de [44].

### 2.2.1 Martensita

A transformação martensítica, sendo um processo não difusional, ocorre nos aços maraging pelo mecanismo de cisalhamento (nos aços com carbono elevado ocorre adicionalmente maclação) e requer uma relação cristalográfica entre a fase mãe (austenita) e a fase produto (martensita). Essa relação é definida por dois parâmetros: relação de orientação e plano de hábito. A relação de orientação especifica os planos e direções da austenita que são paralelos aos planos e direções na martensita. O plano de hábito é o plano na austenita de origem no qual a martensita se forma e cresce. Quando a transformação martensítica está completa, idealmente o plano de hábito é a interface planar entre qualquer austenita retida presente e os cristais de martensita. [43, 45]

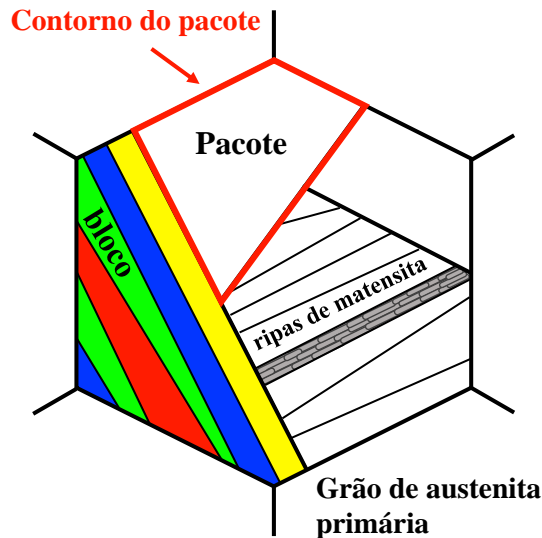
A microestrutura final da martensita é determinada pela deformação invariante da rede e pode ocorrer por escorregamento e/ou maclação. Quando por escorregamento, tem-se a formação de discordâncias e morfologia na forma de ripas. Quando por maclação, tem-se a formação de maclas e morfologia na forma de placas ou lenticular. [43, 45]

Em aços maraging, a fase austenita ( $\gamma$ ) de estrutura cúbica de face centrada (CFC), durante o resfriamento rápido, dá origem à fase martensita ( $\alpha'$ ) de estrutura fase cúbica de corpo centrado (CCC). Essa martensita tem morfologia do tipo pacotes, blocos e ripas (*lath*) – conforme ilustrado na Figura 7 – contém alta densidade de discordâncias (geralmente maior do que  $10^{11-12} \text{ cm}^{-2}$ ) e emaranhados de discordâncias (*dislocation tangle*), seu plano de hábito é próximo de  $(111)_A$  ou  $(557)_A$  e a relação de orientação com a austenita é do tipo K-S (Kurdjumov–Sachs),  $(111)_A // (011)_M$ ,  $[101]_A // [111]_M$ . [2, 16]



As ripas de martensita são pouco espessas, tem largura da ordem de 0,2–0,5  $\mu\text{m}$ . Elas têm a tendência de alinharem-se paralelamente entre si em uma grande região do grão de austenita primária. Assim, a martensita desse tipo apresenta uma microestrutura característica, que consiste em um grão de austenita dividido em pacotes e cada pacote é subdividido em blocos. [2, 46]

Figura 7 – Microestrutura esquemática da martensita em ripas formada nos aços maraging



FONTE: modificado de Zhou et al. [47]

No caso da relação de orientação do tipo K-S, há 24 variantes de possíveis combinações de planos e direções paralelas entre a austenita e a martensita (4 variantes de planos e 6 variantes de direções para cada plano). Os pacotes consistem em blocos paralelos entre si, cada bloco têm a mesma relação de plano paralelo austenita-martensita e, conseqüentemente, o mesmo plano de hábito. Como há quatro planos equivalentes da austenita, cada grão de austenita pode ter até quatro pacotes cristalograficamente diferentes. Similarmente acontece com os blocos e ripas, os blocos consistem em ripas paralelas entre si, cada ripa tem a mesma relação de direção paralela austenita-martensita, como há seis direções equivalentes, cada pacote pode ter até seis blocos com direções cristalográficas diferentes. [2, 48, 49]

Os contornos de pacote e blocos são em sua maioria de alto ângulo (desorientação maior do que  $\sim 15^\circ$ ), enquanto os contornos de ripas são do tipo de baixo ângulo (desorientação menor do que  $\sim 5^\circ$ ). O tamanho de pacotes e blocos é dependente do tamanho de grão da austenita primária, quanto mais refinado é o grão de austenita, menor é o tamanho dos pacotes e blocos. Já as ripas são praticamente insensíveis à mudanças no tamanho de grão da austenita primária. [43, 50]

Esse tipo de martensita apresenta alta densidade de discordâncias, similar à materiais altamente encruados. As discordâncias se arranjam conjuntamente formando células nos contornos de ripas e emaranhados de discordâncias distribuídos por toda as ripas. As células de discordâncias consistem predominantemente em discordâncias em hélice, formadas pelo cisalhamento variante e invariante da rede cristalina durante a transformação. Os emaranhados de discordâncias são originados na transformação na fase austenita e herdados pela martensita após a transformação. [48]

A martensita na forma de ripas se forma em altas temperaturas de transformação martensítica ( $M_s$ ). Com a diminuição da  $M_s$ , a martensita pode passar a ser do tipo maclada, com morfologia na forma de finas placas e contendo menos discordâncias. [2]

### 2.2.2 Nucleação, crescimento e engrossamento de precipitados

Em transformações de fases no estado sólido, a precipitação envolve o rearranjo atômico via difusão, nucleação e crescimento (e depois engrossamento) de uma segunda fase com diferente composição da matriz. Logo, a cinética de nucleação e crescimento é governada pela difusão do soluto ao longo do volume em ligas intersticiais e a interdifusão do soluto e solvente ao longo do volume em ligas substitucionais. [51, 52]

A taxa de difusão atômica está relacionada ao coeficiente de difusão ( $D$ ), dado pela Equação 1. Onde  $D_0$  é o fator pré-exponencial independente da temperatura,  $Q$  é a energia de ativação para difusão,  $R$  é a constante dos gases (8,31 J/molK) e  $T$  é a temperatura absoluta.  $D_0$  e  $Q$  são grandezas físicas que podem ser obtidas experimentalmente e dependem da espécie difusora (soluto) e pelo material base (solvente). [42]

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (1)$$

Os átomos, mesmo no estado sólido, estão constantemente em movimento e mudando de posição entre si. Há dois tipos de modelos que melhor explicam os mecanismos de difusão em sólidos metálicos: difusão intersticial e difusão por troca de lugar com lacunas. Na difusão intersticial os átomos migram de uma posição intersticial para um interstício vizinho que esteja vazio. Esse mecanismo ocorre na difusão de átomos pequenos o suficiente para caber em posições intersticiais, por exemplo solutos como hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio. Átomos de ligas substitucionais e metais puros raramente formam soluções sólidas intersticiais e normalmente não se difundem por meio desse mecanismo. Neste caso, o mecanismo mais

comum é a difusão por lacunas, onde o átomo troca de uma posição de rede normal para um local de rede vago adjacente ou lacuna. Tanto a autodifusão quanto a interdifusão ocorrem por esse mecanismo. [42, 53, 54]

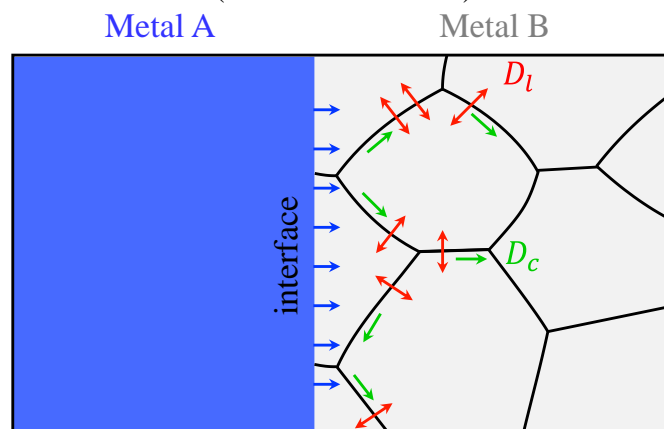
Os átomos também podem se difundir ao longo de defeitos cristalinos lineares e bidimensionais. A difusividade atômica na superfície externa do cristal ( $D_s$ ), nos contornos de grãos ( $D_c$ ) e em discordâncias (*pipe diffusion*) ( $D_d$ ) é mais fácil e rápida do que em região da rede isenta de defeitos ( $D_l$ ) (Equação 2), pois, há maior espaço para a movimentação atômica. [18, 45]

$$D_s > D_c > D_d > D_l \quad (2)$$

A difusão bidimensional pode desempenhar um papel importante em muitos fenômenos metalúrgicos, mas de forma geral, em materiais metálicos, a área total do contorno de grão é muito maior do que a área superficial, de modo que a difusão no contorno de grão é geralmente mais importante. [18]

Os átomos difundindo pelos contornos de grão podem alcançar maiores distâncias de penetração do que átomos difundindo pela rede, conforme ilustra a Figura 8. Além disso, conforme a concentração de átomos de solutos aumenta nos contornos, estes começam a difundir pela rede em direção ao interior dos grãos. Assim, um ponto na rede próximo ao contorno de grão pode receber o soluto por um caminho de alta difusividade muito mais rapidamente do que se não houvesse contornos. A difusão rápida ao longo dos contornos de grão aumenta a concentração média e, assim, produz um aumento na difusividade aparente no material como um todo. [45]

Figura 8 – Efeito da difusão em contorno de grão (setas em verde) e difusão no volume (setas em vermelho)



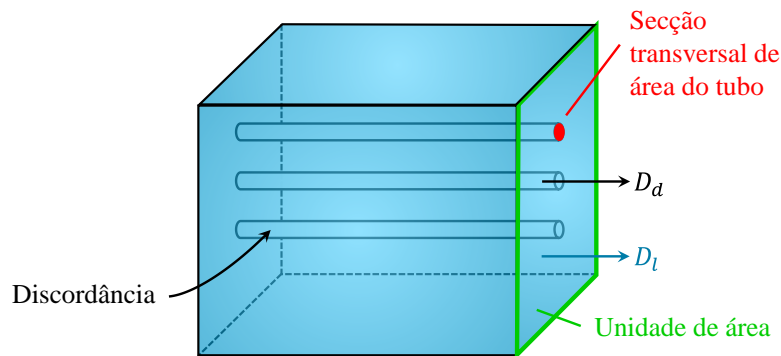
FONTE: [45].

A difusividade aparente ( $D_a$ ) no contorno de grão é dada pela Equação 3, onde  $D_l$  é a difusão em uma rede livre de defeitos,  $D_c$  é a difusão em contorno de grão,  $\delta$  é a espessura do contorno de grão e  $d$  é o tamanho de grão. Quando  $D_c\delta/d$  é maior do que  $D_l$  a difusão no volume pode ser desconsiderada. A espessura do contorno de grão é da ordem de 1–2 camadas atômicas ( $\sim 0,5$  nm) enquanto o diâmetro médio de grão varia na faixa de  $\sim 1$ – $1000$   $\mu\text{m}$ . No entanto, o termo  $D_c\delta/d$  é mais sensível às alterações na temperatura. Para altas temperaturas, a contribuição do contorno de grão para o coeficiente de difusão total ou aparente é insignificante em comparação com a difusividade no volume, mas passa a ter uma contribuição dominante em baixas temperaturas. De modo geral, a difusão no contorno de grão se torna dominante abaixo de 75–80 % da temperatura de fusão (em Kelvin). [45]

$$D_a = D_l + \frac{D_c\delta}{d} \quad (3)$$

Em relação à difusividade atômica em discordâncias ( $D_d$ ), elas atuam como tubos por onde os átomos podem se difundir. A contribuição das discordâncias no fluxo total de difusão depende da secção de área transversal do tubo e da matriz. A Figura 9 ilustra a difusividade aparente através de um cristal contendo discordâncias. [45]

Figura 9 – Ilustração sobre modelo em que as discordâncias agem como tubos, formando um caminho de alta condutividade atômica pela rede/volume



FONTE: [45].

A difusividade aparente ( $D_a$ ) neste caso é dada pela Equação 4, onde  $D_l$  é a difusão em uma rede livre de defeitos,  $D_d$  é a difusão em tubos de discordâncias e  $g$  é a área da secção transversal do tubo por unidade de área da matriz. Novamente, em altas temperaturas a difusão no volume ( $D_l$ ) é dominante, e o termo  $gD_d$  tem pequena contribuição. No entanto, como a energia de ativação para difusão em tubos de discordâncias é muito menor do que para difusão no volume, ao diminuir a temperatura, o termo  $D_l$  diminui muito mais rapidamente do que  $gD_d$ .

Assim, em baixas temperaturas a difusão aparente depende praticamente apenas da difusão ao longo de discordâncias. [45]

$$D_a = D_l + gD_d \quad (4)$$

Por exemplo, em um material recozido (minimizando a quantidade de defeitos) há facilmente cerca de  $10^5$  discordâncias/mm<sup>2</sup>, assumindo que cada tubo tenha secção transversal de 10 átomos e que a matriz tenha densidade de  $10^{13}$  átomos/mm<sup>2</sup>, isso resulta em um  $g \sim 10^{-7}$ . [45]

Assim, quando se trata de difusão como primeira etapa do processo de precipitação a presença de defeitos cristalinos, principalmente contornos de grão e discordâncias, são cruciais para que haja migração atômica e nucleação de segunda fases. [53]

Em metais puros, todos os átomos são quimicamente idênticos, logo, todos têm a mesma probabilidade de ter uma lacuna adjacente e de migrar para ela. No entanto, em ligas metálicas substitucionais as probabilidades para um átomo de solvente são diferentes do que para um átomo de soluto, fazendo com que cada um tenha seu próprio coeficiente de difusão intrínseco. [45]

De modo geral, o coeficiente de difusão do soluto ( $D_{\text{soluto}}$ ) na liga é maior do que o do solvente ( $D_{\text{solvente}}$ ). Isso ocorre, pois, os átomos de soluto podem atrair lacunas, de modo que há mais do que uma probabilidade aleatória de encontrar uma lacuna próxima a um átomo de soluto, fazendo com que eles possam se difundir mais rapidamente que o solvente. Além disso, pode acontecer uma maior atração entre um átomo de soluto e uma lacuna se o átomo de soluto for maior que os átomos de solvente ou se tiver maior valência. [45]

A Tabela 2 apresenta algumas características e propriedades dos principais elementos presentes nos aços maraging. Enquanto os elementos ferro, níquel e cobalto apresentam grande similaridade entre si, os átomos de molibdênio e titânio são significativamente diferentes dos anteriores (Fe, Ni e Co) e entre si (Mo e Ti).

Conforme será detalhado mais adiante nesta tese, os elementos Fe, Ni e Co, em geral presentes em maior concentração, constituem a fase matriz dos aços maraging, que em uma ampla faixa de temperaturas é uma solução sólida substitucional com estrutura cristalina CFC. Durante o resfriamento a partir do campo austenítico, a fase CFC transforma-se, via transformação martensítica, em uma fase com estrutura CCC, contendo alta concentração de defeitos cristalinos, principalmente de discordâncias. Os átomos de molibdênio e titânio, por sua vez, durante um posterior tratamento térmico, conhecido tecnologicamente como

envelhecimento, difundem pela rede cristalina da matriz martensítica (CCC) e aglomeram-se (*clusters*) para a formação de precipitados intermetálicos. A difusão pode ocorrer tanto por troca de posição com lacunas como pelos tubos de discordâncias (*pipe diffusion*) e ao longo de contornos de grão. [2] A partir desses aglomerados pode ocorrer a nucleação de segundas fases e existem diversas teorias que explicam esse fenômeno em ligas endurecíveis por precipitação. Hornbogen, em trabalhos das últimas décadas, estudou essas teorias e pôde descrever pelo menos seis casos diferentes de nucleação. O autor aponta também que nem sempre se tem apenas um fator atuante na nucleação de precipitados ultrafinos. [55, 56]

Tabela 2 – Características e propriedades dos principais elementos químicos presentes nos aços maraging

	Raio atômico (pm)	Elétrons de valência	Eletronegatividade (Pauling)	Estrutura cristalina	Ponto de fusão (°C)	Módulo de Young (GPa)
Fe	126	2: 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	1,83	CCC/CFC/CCC	1538	211
Ni	124	2: 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	1,91	CFC	1455	200
Co	125	2: 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	1,88	HC/CFC	1495	209
Mo	139	1: 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	2,16	CCC	2623	329
Ti	147	2: 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	1,54	HC/CCC	1668	116

Fonte: a autora.

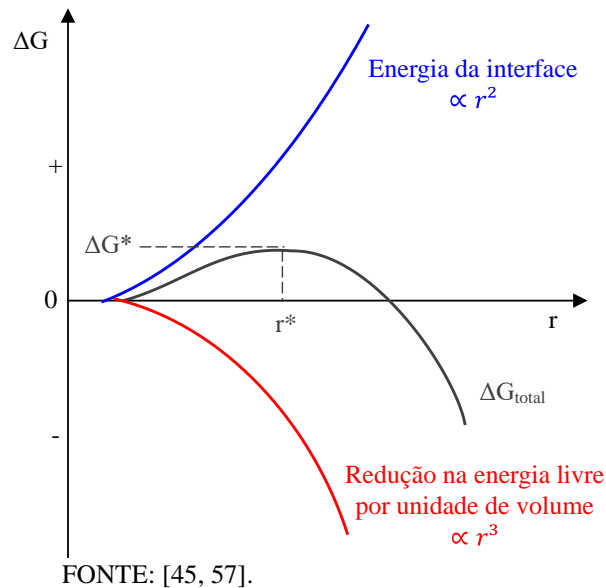
De acordo com a teoria mais clássica de nucleação homogênea, após a têmpera, uma segunda fase sólida passa a ter uma energia livre menor do que a da solução sólida supersaturada e são metaestáveis de acordo com flutuações na composição. Essa diferença na energia livre é a força motriz para a precipitação, fazendo com que a formação de núcleos a partir desses aglomerados passe a ser termodinamicamente favorável. Em temperaturas onde a segunda fase é estável, a criação de um volume de segunda fase (precipitado) causa uma redução da energia livre por unidade de volume. [45, 57, 58]

No entanto, a formação de um precipitado com uma nova estrutura envolve a introdução de uma interface entre as duas fases, aumentando a energia livre. A Figura 10 mostra a variação da energia livre de Gibbs em função do raio do precipitado, onde a variação da energia livre total do possível núcleo depende da redução da energia livre por unidade de volume (que varia com  $r^3$ ) e do aumento da energia livre devido à interface por unidade de área (que varia com  $r^2$ ). Núcleos de raio menor do que o raio crítico,  $r^*$ , não serão estáveis e se dissolverão novamente para reduzir a energia livre. Núcleos com raio maior ou igual a  $r^*$  poderão crescer e formar precipitados. [57]

A taxa de nucleação inicialmente é baixa, depois gradualmente aumenta e finalmente diminui conforme o primeiro núcleo a ser formado começa a crescer e a supersaturação da

solução sólida começa a diminuir. Além disso, as considerações aqui assumem que os núcleos são esféricos, entretanto, na realidade, a nucleação será dominada na direção qualquer que faça com que o núcleo tenha menor barreira de energia de ativação,  $\Delta G^*$ , que será aquela cujo formato lhe conceda menor energia interfacial total. [45]

Figura 10 – Variação da energia livre de Gibbs em função do raio do núcleo de segunda fase (precipitado) a partir de uma solução sólida supersaturada

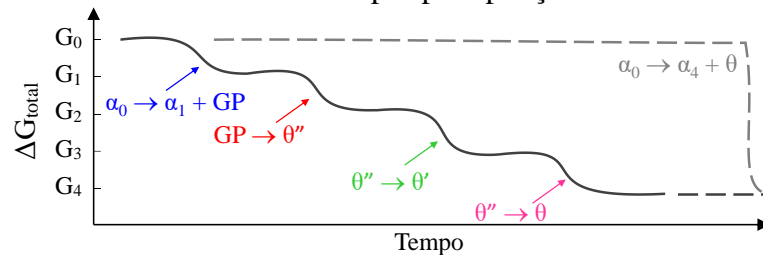


Quanto maior a energia livre da interface, maior o raio crítico  $r^*$  do núcleo, e mais substancial é a energia de ativação  $\Delta G^*$  necessária para formar o núcleo. Por causa disso, um núcleo inicialmente tem a mesma relação de orientação da matriz (solvente) e forma uma interface coerente, ou seja, os planos da rede do núcleo são contínuos com os planos da rede da matriz. Isso reduz consideravelmente a energia de ativação  $\Delta G^*$  e a nucleação homogênea se torna viável e qualquer átomo de soluto é um possível sítio de nucleação. [45, 58]

Em alguns sistemas, a estrutura cristalina entre a matriz e a segunda fase a ser precipitada são estruturas cristalinas tão diferentes que seria impossível formar interfaces coerentes de baixa energia e obter nucleação homogênea da segunda fase de equilíbrio. Neste caso, a formação da segunda fase se daria pela formação inicial de um núcleo coerente de alguma outra fase metaestável, que não está prevista no diagrama de fase de equilíbrio, que se transforma em uma ou mais fase de transição que, por fim, forma a fase final do equilíbrio. [45, 51, 55] Essa explicação foi proposta por Guinier e Preston, por causa disso, esses núcleos iniciais metaestáveis também são chamados zonas de Guinier-Preston (GP). São muito pequenos, cerca de um ou dois planos atômicos de espessura, e geralmente podem ser detectados por produzirem listras/linhas características no padrão de difração de elétrons. [51]

As fases de transição se formariam pois, assim como as zonas de GP, elas têm menor barreira de energia de ativação  $\Delta G^*$  para nucleação do que a fase do equilíbrio. Conforme apresentado na Figura 11, a energia livre total de uma liga diminui mais rapidamente via decomposição e formação de fases de transição do que via transformação direta para a fase  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ) de equilíbrio. [45]

Figura 11 – Diagrama esquemático mostrando a diminuição da energia livre total via transição de fases (linha contínua) e via transformação direta (linha segmentada) para ligas de Al-Cu endurecíveis por precipitação



FONTE: [45].

Zonas de GP e fases de transição já foram recorrentemente observadas e caracterizadas experimentalmente em ligas de matriz CFC endurecíveis por precipitação (por exemplo ligas de alumínio e superligas de níquel). Estudos na literatura indicam que esse modelo ou sequência de precipitação consegue explicar muito bem o fenômeno de nucleação nessas ligas. [3] Segundo alguns autores, as zonas de GP também podem ocorrer em sistemas Fe-C, Fe-Mn-N, Fe-Cr-N, Fe-Mo-C, Fe-Mn-Si-Mo e em aços maraging. [9, 24, 51, 59, 60] A maioria dos trabalhos em aços maraging e aços endurecíveis por precipitação não relatam a ocorrência das zonas de GP, segundo estes autores, os nano-precipitados coerentes nucleiam de acordo com a teoria clássica de nucleação homogênea. [9, 15, 24, 36, 61] Estudos recentes revelam que a nucleação de precipitados intermetálicos em sistemas multicomponentes, como é o caso das ligas de aços maraging, ocorrem frequentemente de mais de uma forma e podem envolver processos complexos de particionamento de elementos e ocupações de sub rede. [62] É válido salientar também que, alguns autores, mesmo se referindo a nucleação homogênea sem ocorrência de fases metaestáveis de transição, utilizam o termo “zona de GP” para se referir à etapa inicial de nucleação, devido à popularização do termo nos estudos de ligas endurecíveis por precipitação.

A nucleação pode ocorrer também em sítios de não-equilíbrio como lacunas em excesso, discordâncias, contorno de grão, regiões com defeitos de empilhamento, inclusões e superfícies. Neste caso é chamada de nucleação heterogênea. Esses defeitos aumentam a energia livre do material, se a nucleação de segunda fase resulta na eliminação ou diminuição do defeito, parte



da energia livre é liberada reduzindo (ou eliminando) a barreira de energia de ativação. Ordenando os possíveis sítios de nucleação em ordem decrescente de energia de ativação  $\Delta G^*$ , tem-se: sítios de nucleação homogênea, lacunas, discordâncias, regiões com defeitos de empilhamento, contornos de grão e inclusões e superfície. [45]

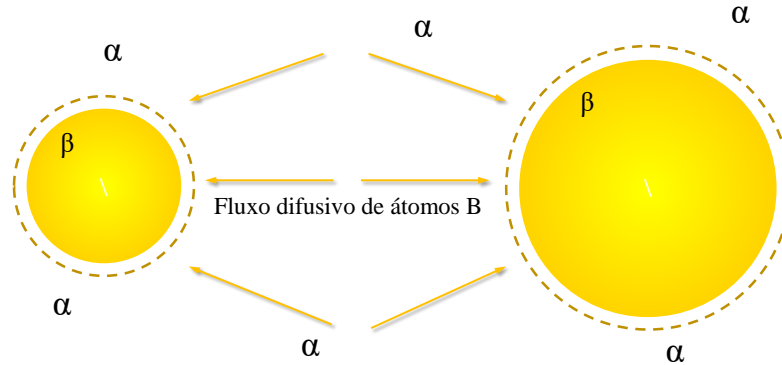
Em geral, o tipo de local que propicia a maior taxa de nucleação em volume dependerá da força motriz. Em forças motrizes muito pequenas, quando as barreiras de energia de ativação para nucleação são altas, as taxas de nucleação mais altas serão produzidas por exemplo, pela nucleação em junção tripla de contorno de grão. À medida que a força motriz aumenta, no entanto, os contornos de grão dominarão a transformação. Em forças motrizes muito altas, pode ser possível que a nucleação homogênea forneça as taxas de nucleação mais altas. Ou seja, quanto maior a força motriz, maior será a taxa de nucleação em sítios de maiores energias de ativação. [45, 51]

Os fenômenos de nucleação podem ocorrer concomitantemente e são diversas as possibilidades com diferentes energias requeridas. A estrutura da interface matriz-precipitado geralmente ocorre em combinações energeticamente favoráveis como precipitado incoerente + contorno de grão, precipitado semicoerente + discordância e assim por diante. Assim, há um número total de reações possíveis que é a multiplicação dos fatores: número de fases, número de tipos de defeitos e número de interfaces (coerente, semicoerente e incoerente). [55]

Após atingir o raio crítico, o núcleo pode crescer e gerar precipitados nanométricos finamente dispersos na matriz. O crescimento desses precipitados ainda se dá a partir de processos de difusão, onde átomos de soluto das redondezas difundem na matriz em direção aos precipitados, conforme ilustrado na Figura 12. [61] Esses precipitados devem ter raios maiores do que o raio crítico, mas propiciando menor energia interfacial possível. [55] Em um mesmo material, num determinado instante de tempo, haverá precipitados de diversos tamanhos, devido às diferenças no tempo de nucleação e taxa de crescimento de cada um. [45, 63]

Em soluções, sólidas, líquidas e emulsões, contendo uma dispersão de segunda fase, as partículas de segunda fase estão sujeitas ao engrossamento com o decorrer do tempo, fenômeno descrito em 1896 pelo químico Friedrich Wilhelm Ostwald. [64] O engrossamento de Ostwald (*Ostwald ripening*) também é chamado de coalescimento de Ostwald na área de metalurgia física. Este fenômeno (efeito do raio de curvatura na solubilidade) recebeu vários tratamentos e denominações desde o final do século XIX, tais como efeito Gibbs-Thomson ou ainda efeito Thomson-Freundlich. [65]

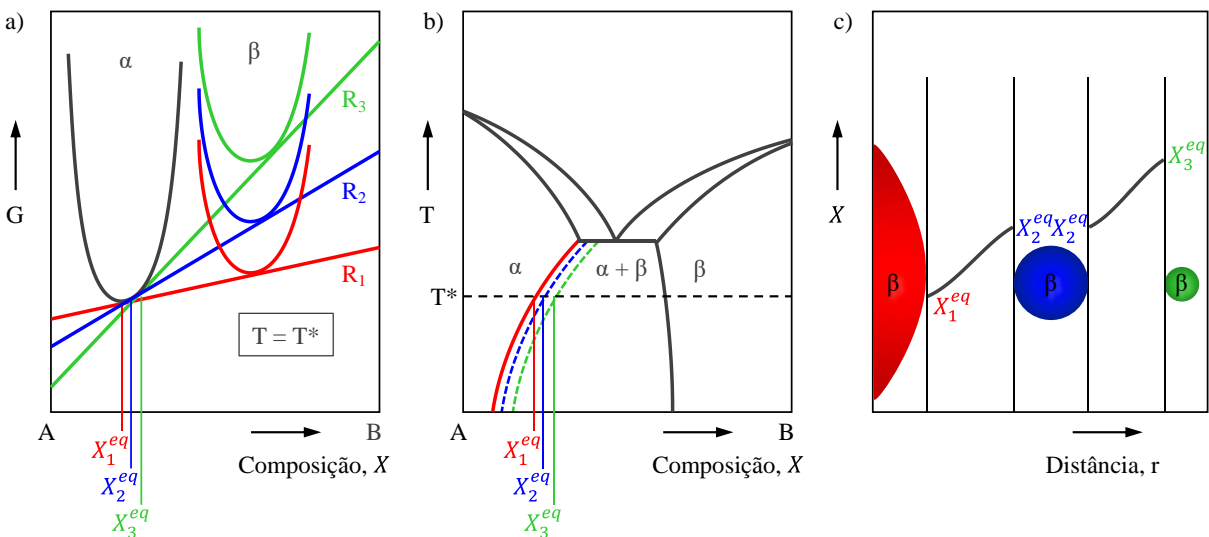
Figura 12 – Ilustração da teoria de crescimento, átomos do soluto B difundem das redondezas da matriz  $\alpha$  para os precipitados de fase  $\beta$



FONTE: [61].

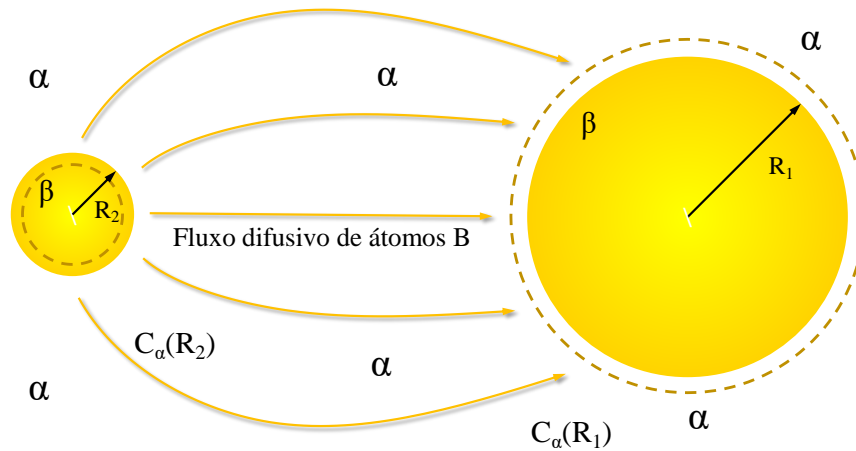
A Figura 13 apresenta as curvas de energia livre de Gibbs versus composição para precipitados da fase  $\beta$  com raios decrescentes ( $R_1 > R_2 > R_3$ ) em uma matriz contínua  $\alpha$ , onde pode-se notar a variação da solubilidade com o raio de curvatura pelas posições dos respectivos pontos de tangência, o que se reflete nas posições das linhas solvus da Figura 13.b. A Figura 13.c, por sua vez, mostra as concentrações crescentes de soluto ( $X_1 < X_2 < X_3$ ) na matriz adjacente às respectivas partículas. Esses gradientes de composição são os potenciais termodinâmicos (*driving forces*) para a difusão do soluto no sentido das partículas menores para as maiores, causando o engrossamento das maiores e a diminuição do raio das menores, conforme ilustrado na Figura 14. [61]

Figura 13 – Efeitos do tamanho de precipitados  $\beta$  imersos em uma matriz contínua  $\alpha$ :  
 a) Curvas de energia livre de Gibbs para precipitados da fase  $\beta$  com raios decrescentes ( $R_1 > R_2 > R_3$ ) em uma matriz contínua  $\alpha$ ; b) Efeito do raio de curvatura nas linhas solvus; e c) Efeito do raio de curvatura nas concentrações crescentes de soluto ( $X_1 < X_2 < X_3$ ) em equilíbrio



FONTE: [66].

Figura 14 – Ilustração da teoria de engrossamento, átomos do soluto B difundem de um precipitado de fase  $\beta$  de menor raio ( $R_2$ ) para um precipitado de maior raio ( $R_1$ )



FONTE: [61, 63].

A concentração de átomos de um soluto B ( $X_r$ ) na fase matriz  $\alpha$  em função do raio de curvatura dos precipitados de  $\beta$  pode ser descrita pela Equação 5, onde  $X_\infty$  é concentração de B para interface plana,  $\gamma$  é a energia da interface  $\alpha/\beta$  (em J/m<sup>2</sup>),  $V_m$  é o volume molar da fase  $\beta$  (em m<sup>3</sup>/mol),  $R$  é a constante universal (8,314 J/mol.K),  $T$  é a temperatura em Kelvin e  $r$  é o raio (em m) do precipitado esférico da fase  $\beta$ . [63, 67]

$$X_r = X_\infty \left( 1 + \frac{2\gamma V_m}{RT r} \right) \quad (5)$$

A partir da Equação 5 é possível analisar o enriquecimento de soluto ao redor de precipitados, por exemplo, Ni<sub>3</sub>Mo formados em aços maraging. Utilizando  $\gamma = 0,1$  J/m<sup>2</sup> (para precipitados esféricos e coerentes),  $V_m$  igual a  $M_{Ni_3Mo}/\rho_{Ni_3Mo} = 28,6 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/mol para  $M_{Ni_3Mo} = 272,03$  g/mol e  $\rho_{Ni_3Mo} = 9,51$  g/cm<sup>3</sup>,  $R$  igual a 8,314 J/mol.K,  $T$  a temperatura usualmente utilizada no envelhecimento de aços maraging igual a 480 °C (753 K) e considerando precipitados com diâmetro de 200 nm ( $r = 10^{-7}$  m), obtém-se uma relação  $X_r/X_\infty = 1,009$ . O enriquecimento em soluto ao redor das partículas é cerca de 1%, em comparação com uma interface plana, ou seja, o efeito Gibbs-Thomson é mais significativo para partículas com diâmetros menores que 200 nm e/ou incoerentes ( $\gamma > 0,1$  J/m<sup>2</sup>).

Sobre a cinética de engrossamento dos precipitados, em 1961 Lifshitz & Slyozov e Wagner, em trabalhos independentes, propuseram a Equação 6 (apresentada de forma reduzida) que relaciona a variação do raio de um precipitado ( $R$ ) com o tempo de envelhecimento ( $t$ ), onde  $K_D$  é uma constante relacionada com a difusividade. Os estágios de nucleação e

crescimento normalmente ocorrem rapidamente, enquanto o estágio de engrossamento é mais lento, no qual o tamanho médio das partículas aumenta enquanto a fração volumétrica dos precipitados permanece essencialmente constante. [68–70]

$$R^3 = R_0^3 K_D t \quad (6)$$

Embora as teorias de nucleação, crescimento e engrossamento de precipitados consigam dar uma ideia muito próxima de como esses fenômenos acontecem nos materiais, elas são inerentemente limitadas, pois se dispõem a explicar fenômenos que dependem e variam com uma série de fatores (composição, estrutura cristalina, defeitos, interfaces, etc). No entanto, as teorias e modelos que explicam como estes precipitados atuam na microestrutura aumentando a resistência mecânica do material, que serão discutidas em seguida, são bem mais consolidadas.

### 2.2.3 Endurecimento por precipitação

Trabalhos de revisão de notáveis metalurgistas sobre endurecimento por precipitação não mencionam até 1940 a teoria de discordâncias para explicar o endurecimento por precipitação. A tentativa mais antiga de explicar o endurecimento por precipitação utilizando o conceito de discordâncias foi com Mott & Nabarro. Alguns anos depois, em 1949, em um artigo de revisão sobre o assunto, Smith discutiu detalhadamente a precipitação, inclusive as zonas de Guinier-Preston, mas também não usou o conceito de discordâncias, conhecido desde 1934, para explicar o endurecimento por precipitação. No final dos anos 1950 a ênfase dos estudos mudou, e passaram a focar nos estudos dos mecanismos de endurecimento ao invés dos mecanismos de precipitação. O uso da teoria de discordâncias para explicar o endurecimento por precipitação de maneira ampla e consistente ocorreu em 1963, quando Kelly & Nicholson publicaram seu artigo de revisão. [57, 61, 68, 71, 72]

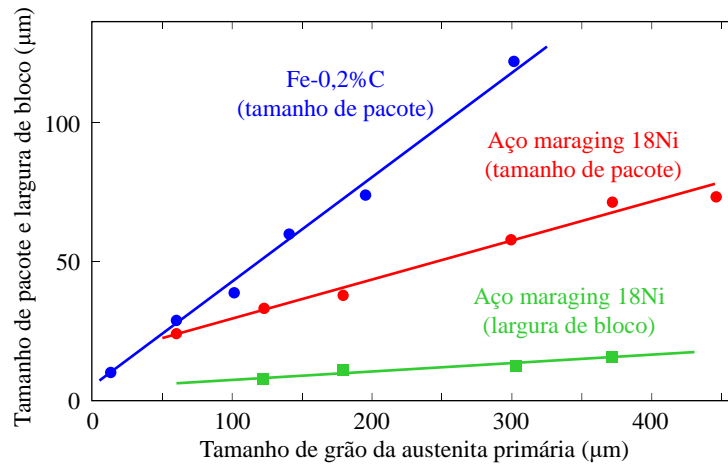
A deformação plástica dos metais ocorre principalmente pelo deslizamento de planos atômicos da estrutura cristalina causado pelo movimento de discordâncias presentes no material. Outros mecanismos de deformação plástica possíveis são: maclação mecânica e difusão. Todavia, ocorrem apenas para materiais e condições específicas. Na grande maioria dos casos, o aumento da resistência mecânica (associado também aos aumentos da dureza, do limite de escoamento e da resistência à tração) se dá ao dificultar a mobilidade de discordâncias, ou seja, aumentando o esforço mecânico necessário para iniciar uma deformação plástica. A mobilidade das discordâncias pode ser restringida utilizando “obstáculos” microestruturais e

cada um está associado a um mecanismo de endurecimento, são eles: átomos de soluto (endurecimento por solução sólida), contornos de grão (endurecimento por refino de grão), outras discordâncias (endurecimento por deformação plástica ou encruamento), precipitados coerentes com a matriz (endurecimento por precipitação) e partículas incoerentes com a matriz (endurecimento por dispersão). [18, 42, 58]

No endurecimento por solução sólida, os átomos de soluto causam distorções na rede cristalina dos átomos de solvente, gerando campos elásticos de tensão. Os átomos de soluto tendem a difundir e segregar ao redor de discordâncias (regiões com mais espaço), a fim de diminuir a distorção da rede. A presença de um átomo de soluto, e conseqüentemente uma distorção na rede, nas proximidades de uma discordância, faz com que seja necessária uma energia maior para seu deslizamento. A distorção local na rede pode ser de tração (solução sólida intersticial) causada pela presença de um átomo de soluto menor do que os átomos da matriz (solvente) ou de compressão (solução sólida substitucional) quando o átomo de soluto é maior. Os aços maraging 13Ni contém cerca de 40% de elementos de liga em sua composição, como pode ser visto na Tabela 2, os raios atômicos dos principais os átomos de soluto são muito próximos ao raio atômico de ferro (solvente), assim, formam entre si uma solução sólida substitucional.

No endurecimento por refino de grão, a presença de diversos grãos dificulta o movimento de discordâncias, pois os contornos de grão são obstáculos praticamente intransponíveis para as discordâncias. Além disso, o movimento é dificultado também devido à alteração do arranjo atômico nas vizinhanças do contorno de grão, que gera alterações de planos de escorregamento. Além disso, o movimento é dificultado também pela desordenação atômica nas regiões de contorno de grão, que gera uma descontinuidade de planos de escorregamento. De forma geral, quanto menor o tamanho de grão, maior a área total de contornos de grão e maior o endurecimento. Os aços maraging tem uma microestrutura martensítica característica, conforme ilustrado na Figura 7, os grãos são subdivididos em pacotes, blocos e ripas. Como os pacotes e blocos são estruturas com contornos de alto ângulo, estes atuam efetivamente como grãos e suas dimensões têm maior influência no mecanismo de endurecimento por refino de grão do que de fato o tamanho de grão da austenita primária. [48] Além disso, o tamanho dos pacotes e a largura dos blocos têm baixa correlação com o tamanho de grão de austenita primária, conforme ilustrado na Figura 15.

Figura 15 – Mudanças no tamanho de pacotes e largura de blocos versus tamanho de grão de austenita primária em aços Fe-0,2%C e maraging 18Ni



FONTE: [46].

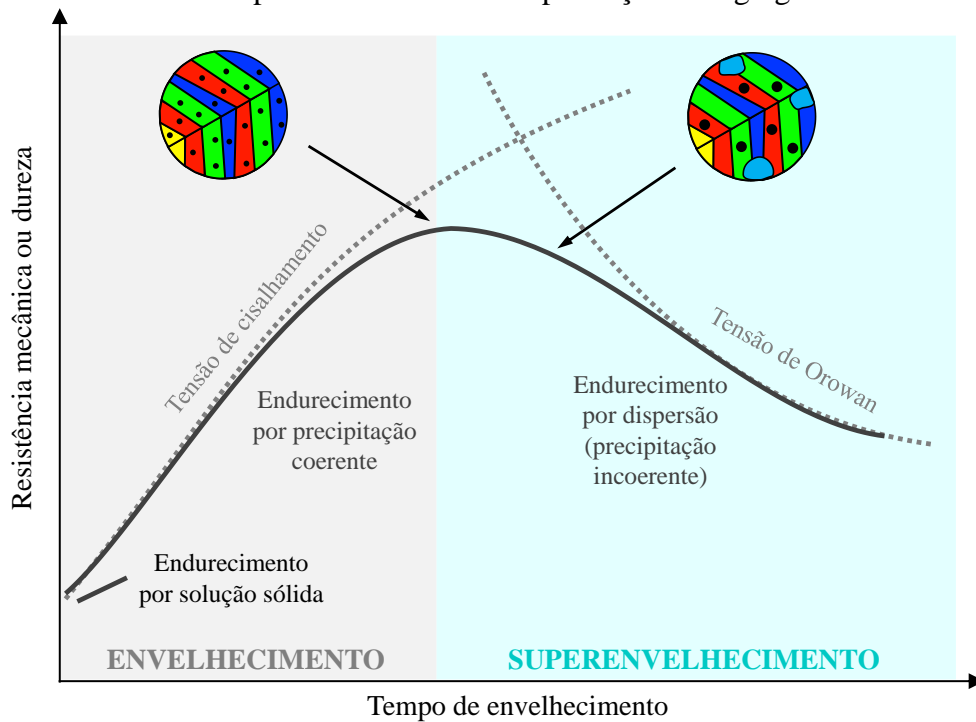
No encruamento, o material é deformado plasticamente a frio (geralmente temperatura ambiente para a maioria dos metais) o que causa um grande aumento na densidade de discordâncias devido à multiplicação de discordâncias ou à formação de novas. Assim, o movimento de uma discordância é dificultado pela presença de emaranhado de discordâncias. Aços maraging solubilizados também apresentam endurecimento por encruamento devido à presença de alta densidade de discordâncias formadas durante a transformação de fase da austenita para martensita.

Todos esses mecanismos estão presentes de alguma forma nos aços maraging, no entanto, o mecanismo dominante, e principal responsável pela sua alta resistência mecânica, é o endurecimento por precipitação. O endurecimento por precipitação é baseado principalmente na interação de discordâncias com precipitados e há dois tipos de interação discordância-precipitado que dependem do tamanho dos precipitados (e consequentemente da distância entre eles): os precipitados são cisalhados ou contornados pelas discordâncias. [56, 62]

Dependendo do tipo de interação discordância-precipitado, o material apresentará um comportamento diferente de resistência mecânica e dureza ao longo do tempo de envelhecimento. A Figura 16 apresenta uma curva esquemática típica de endurecimento por precipitação, mostrando duas etapas principais bem distintas, onde cada uma tem uma interação discordância-precipitado atuante. Na primeira etapa, tem-se o mecanismo de endurecimento por precipitação coerente e semicoerente, a resistência mecânica e a dureza aumentam com o tempo de envelhecimento (*aging*) e os precipitados, com dimensões nanométricas, são cisalhados pelas discordâncias. Na segunda etapa, denominada de superenvelhecimento

(*overaging*), tem-se o mecanismo de endurecimento por dispersão (precipitação incoerente), a resistência mecânica e a dureza diminuem com o tempo de envelhecimento e os precipitados, com dimensões maiores, são contornados pelas discordâncias (mecanismo de Orowan).

Figura 16 – Ilustração esquemática de uma curva de resistência mecânica ou dureza versus tempo de envelhecimento para aços maraging



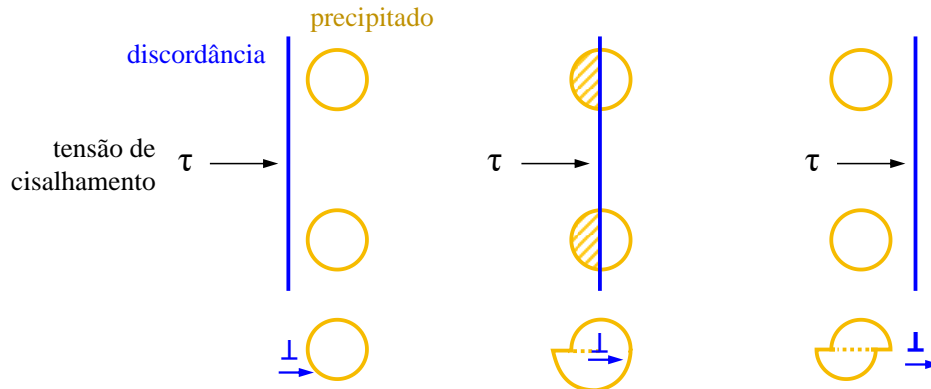
FONTE: [24, 41].

Curva de resistência mecânica ou de dureza em função do tempo de envelhecimento. As curvas segmentadas em cinza mostram as tensões atuantes em cada estágio que conjuntamente compõem o comportamento característico da curva em preto. Acima, estão ilustradas as microestruturas no pico de dureza e no superenvelhecimento.

O endurecimento por precipitação (*precipitation hardening*) ocorre durante o envelhecimento. No início ( $t = 0$ ), tem-se o mecanismo de endurecimento por solução sólida atuando, conforme pode ser observado na Figura 16, a curva dureza/resistência mecânica versus tempo de envelhecimento parte de uma dureza inicial diferente de zero. Nos estágios iniciais do envelhecimento, conforme os precipitados começam a se formar, ocorre um aumento na dureza/resistência mecânica. Esses precipitados geralmente atingem diâmetro máximo da ordem de nanômetros, são coerentes e/ou semicoerentes com a matriz e são cisalhados pelas discordâncias em seus planos de deslizamento.

Considere o encontro de uma discordância com precipitados esféricos presentes no plano de deslizamento, conforme mostrado na ilustração da Figura 17. Quando a interface precipitado-matriz ( $\gamma$ ) é coerente e os precipitados não são fortes o suficiente para suportar a tensão causada pelas discordâncias, estas cisalham os precipitados ao se moverem. [3]

Figura 17 – Interação entre uma discordância e precipitados coerentes causando o cisalhamento dos precipitados



FONTE: [3].

O aumento da dureza e resistência mecânica é causado pela dificuldade que os precipitados oferecem à movimentação das discordâncias. Essa dificuldade é devida a pelo menos cinco mecanismos: a) campos elásticos de coerência ao redor dos precipitados; b) aumento da área da interface precipitado-matriz criado pelo cisalhamento do precipitado; c) a passagem da discordância por um precipitado ordenado causa o aparecimento de um contorno de antifase (*antiphase boundary*) no interior do precipitado; d) diferença entre os módulos de elasticidade da matriz e do precipitado; e e) diferença entre a energia de defeito de empilhamento da matriz e do precipitado. Esses mecanismos operam simultaneamente mas também pode ocorrer a dominância de algum em específico dependendo do material, a Tabela 3 mostra as equações referentes a cada um desses mecanismos [57, 68, 73]

A Equação 7 descreve o aumento de resistência mecânica ( $\Delta\sigma$ ) que ocorre durante o endurecimento por precipitação, onde  $r$  é o raio médio dos precipitados,  $f$  é fração volumétrica dos precipitados,  $\sigma_0$ ,  $K$ ,  $m$  e  $n$  são constantes positivas. [18]

$$\Delta\sigma = \sigma_0 + K r^n f^m \quad (7)$$

Sha sugere a Equação 8 para descrever o aumento de dureza ( $\Delta H$ ) causado pela precipitação de aglomerados coerentes com estrutura CCC  $\theta$ -NiMn, que ocorre na matriz martensítica durante o envelhecimento a 450 °C de ligas experimentais Fe-12Ni-6Mn, onde  $A$  é uma constante, dependente de constantes elásticas e de várias outras explicitadas pelo autor no trabalho. [74]

$$\Delta H = A r^{1/2} f^{1/2} \quad (8)$$



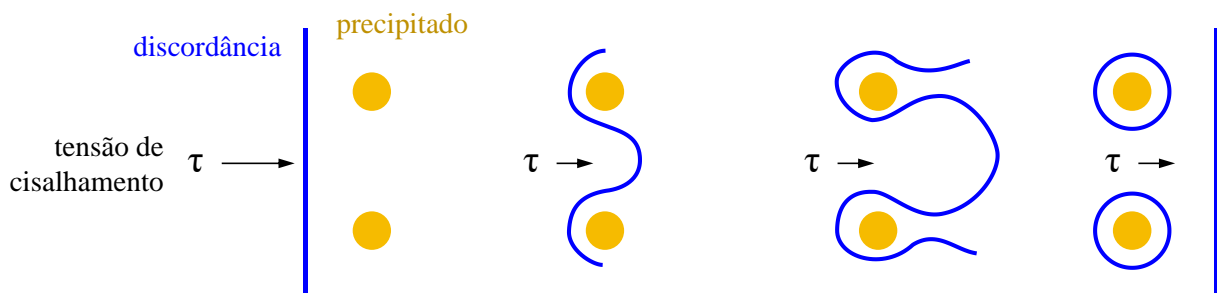
Tanto o raio médio quanto a fração volumétrica de precipitados transformados aumentam com o tempo até atingir um valor máximo de precipitados coerentes e parcialmente coerentes. Quando a fração volumétrica de precipitados atinge o valor de equilíbrio, é atingido também o pico de dureza (valor máximo da curva dureza/resistência mecânica versus tempo de envelhecimento). [3]

A presença de precipitados cisalhados pode levar a uma distribuição de tensão não homogênea durante a deformação plástica, que geralmente causa um efeito deletério na tenacidade. [75]

No endurecimento por dispersão (*dispersion hardening*), após atingir o pico de dureza, continua-se o envelhecimento do material por tempos mais longos, denominado superenvelhecimento (*overaging*). Os precipitados começam a aumentar de tamanho (consequentemente a distância entre os precipitados também aumenta) e ocorre uma diminuição na dureza/resistência mecânica. Os precipitados são maiores e incoerentes com a matriz, por causa disso, passam a ser mais fortes e não são mais cisalháveis pelas discordâncias, pois não há continuidade entre planos cristalinos da solução sólida matriz e do precipitado. [3, 61]

Neste caso, uma discordância, ao encontrar com precipitados esféricos presentes no plano de deslizamento (Figura 18.a), é encurvada entre os precipitados (Figura 18.b e Figura 18.c), contornando-os e formando anéis ao redor dos precipitados (Figura 18.d). Esse mecanismo foi proposto por Orowan em 1948 e se destaca até hoje como uma conquista marcante nos estudos sobre mecanismos de endurecimento, foi refinado ao longo dos anos, mas ainda é a base para a teoria de endurecimento por dispersão. [3, 61, 68]

Figura 18 – Mecanismo de interação entre uma discordância e precipitados incoerentes



FONTE: [3].

A Equação 9, conhecida como equação de Orowan, descreve a resistência mecânica ( $\Delta\sigma$ ) durante o endurecimento por dispersão, onde  $\lambda$  é a distância (espaçamento) entre dois precipitados,  $G$  é o módulo de cisalhamento e  $b$  é o módulo do vetor de Burgers. A diminuição

da dureza e de resistência mecânica ocorrem devido ao aumento do espaçamento entre os precipitados durante o superenvelhecimento. [3]

$$\Delta\sigma = \frac{Gb}{\lambda} \quad (9)$$

No caso dos aços maraging, simultaneamente com o engrossamento dos precipitados, durante o superenvelhecimento pode ocorrer também a reversão parcial da martensita em austenita, acentuando a queda de dureza. [61] Entretanto, segundo Schnitzer et al. a influência da austenita revertida causa maior amolecimento do que a influência do engrossamento das partículas. [26] A Tabela 3 resume e sumariza cada um dos mecanismos de endurecimentos abordados neste capítulo.

Tabela 3 – Mecanismos de endurecimento causado por partículas/precipitados

Modo de interação	Causa do endurecimento	Equação
Precipitados são cisalhados pelas discordâncias	Campos elásticos de coerência	$\Delta\sigma = \frac{6G(rf)^{1/2}}{b} \varepsilon^{3/2}$
	Interface	$\Delta\sigma = \frac{2\sqrt{6}}{\pi} \cdot \frac{f\gamma}{b}$
	Contorno de antifase	$\Delta\sigma = \frac{\pi\gamma_{ca}r}{2b}$
	Diferença entre os módulos de elasticidade	$\Delta\sigma = \frac{0,8Gb}{\lambda} \left(1 - \frac{E_1^2}{E_2^2}\right)^{1/2}$
	Diferença de força de Peierls-Nabarr	$\Delta\sigma = \frac{5,2f^{1/3}\gamma^{1/2}}{G^{1/2}b^2} (\sigma_p - \sigma_m)$
Precipitados são contornados pelas discordâncias (Orowan)	Encurvamento da discordância	$\Delta\sigma = \frac{Gb}{\lambda}$

FONTE: [73].

G = módulo de cisalhamento, b = vetor de Burgers, r = raio do precipitado, f = fração volumétrica dos precipitados,  $\lambda$  = espaçamento entre precipitados,  $\varepsilon$  = campos elásticos de coerência,  $\gamma$  = energia da interface,  $\gamma_{ca}$  = energia do contorno de antifase,  $E_1$  = módulo de elasticidade da fase mole,  $E_2$  = módulo de elasticidade da fase dura,  $\sigma_p$  = resistência mecânica do precipitado,  $\sigma_m$  = resistência mecânica da matriz.

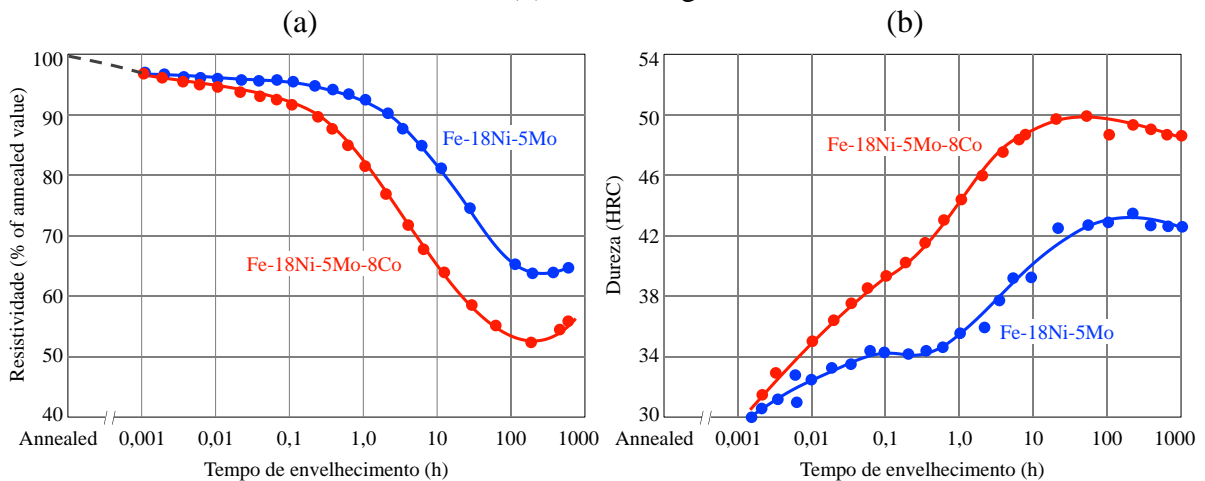
### 2.3 INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A Tabela 1, que apresenta as composições químicas dos aços maraging, revela os principais caminhos seguidos pelos pesquisadores para aumentar a resistência mecânica desses

aços. São ligas endurecíveis pela precipitação de compostos intermetálicos formados principalmente por ferro, níquel, molibdênio e titânio. Logo, é coerente que a principal estratégia utilizada para aumentar a resistência mecânica dos aços maraging tem sido aumentar a fração volumétrica dos precipitados causadores do endurecimento, por meio do aumento dos teores de molibdênio e de titânio do aço. [6, 24, 60]

Apesar de o cobalto não participar diretamente da formação dos precipitados intermetálicos, o aumento do teor de cobalto potencializa o efeito endurecedor do molibdênio, frequentemente denominado efeito sinérgico molibdênio-cobalto. [60] Isso ocorre, pois, o cobalto diminui a solubilidade do molibdênio na matriz, aumentando a força motriz para formação de precipitados ricos em molibdênio durante o envelhecimento. [2] A Figura 19 mostra o efeito do cobalto na cinética de precipitação e no grau de endurecimento de uma liga Fe-18%Ni-5%Mo. A presença do cobalto acelera tanto a queda de resistividade até valores mais baixos (Figura 19.a) como o aumento da dureza até valores mais elevados (Figura 19.b), comportamentos que podem ser explicados pela ocorrência de frações volumétricas de precipitados mais elevadas com o aumento do teor de cobalto na liga. [5, 34, 76]

Figura 19 – Efeito da adição de 8% de cobalto nas variações de resistividade elétrica (a) e de dureza Rockwell C (b) em uma liga Fe-18%Ni-5%Mo



FONTE: [5, 76].

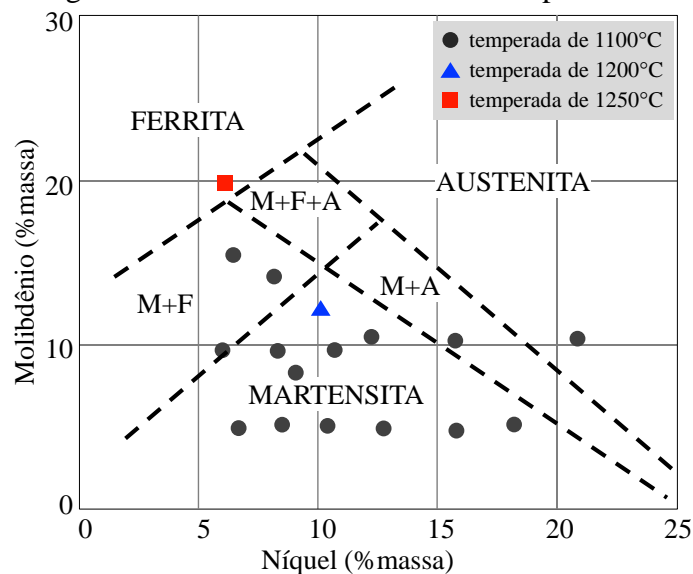
Outro efeito importante do cobalto nos aços maraging é o seu provável abaixamento da energia de defeito de empilhamento (EDE) da austenita. [77] A diminuição da EDE dificulta o escorregamento com desvio das discordâncias (“*dislocation cross-slip*”), diminuindo sua mobilidade, dificultando a formação de células de discordâncias e aumentando o endurecimento por deformação da matriz. O aumento resultante na densidade média de discordâncias fornece

ainda mais locais de nucleação heterogênea para os precipitados. Logo, este efeito do cobalto tem consequência indireta no endurecimento por precipitação. [4]

O molibdênio diminui os coeficientes de difusão de vários elementos nos contornos de grão, reduzindo a precipitação preferencial de segundas fases nessas regiões do material durante envelhecimento. No entanto, átomos de molibdênio tendem também a segregar nas regiões interdendríticas durante a solidificação. [60]

Para as ligas Fe-(17-19%)Ni, o limite superior para as adições de molibdênio situa-se por volta de 5% em massa. Para adicionar teores de molibdênio mais elevados é necessário reduzir o teor de níquel, conforme indica a Figura 20, o que levou ao desenvolvimento dos aços maraging do tipo Fe-13%Ni-15%Co-10%Mo (vide Tabela 1).

Figura 20 – Diagrama Fe-Ni-Mo delimitando os campos das diferentes fases



FONTE: [78].

Ainda com relação à Figura 20, ela indica que alterações no teor de molibdênio e níquel influenciam na temperatura de solubilização. Sendo necessárias temperaturas mais elevadas (entre 1000 e 1250 °C) do que as temperaturas habituais utilizadas nos aços maraging tradicionais do tipo Fe-18%Ni (~ 820 °C), a fim de garantir a austenitização da liga.

Em muitos casos, durante a solidificação de aços maraging, o titânio tende a segregar e, juntamente com átomos residuais de carbono e/ou nitrogênio, precipitar na forma de Ti(C, N) gerando inclusões na austenita primária. Residuais elevados de oxigênio podem combinar com elementos metálicos e propiciar a formação de óxidos. Essas inclusões de dimensões micrométricas podem permanecer na microestrutura mesmo após o envelhecimento, causando heterogeneidade na deformação plástica e, conseqüentemente, uma redução na ductilidade. Além disso, são locais preferenciais de nucleação e propagação de trincas. [60]

## 2.4 CARACTERÍSTICAS DOS PRECIPITADOS EM AÇOS MARAGING

Trabalhos clássicos em aços maraging convencionais (Fe-Ni-Co-Mo) relatam que os possíveis tipos de precipitados são:  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , Laves  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ , Laves  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ,  $\sigma\text{-FeMo}$ ,  $\sigma\text{-FeTi}$  e  $\mu\text{-Fe}_7\text{Mo}_6$ . Podem ter formato esférico ou alongado (tipo agulha ou bastão). Geralmente tem dimensões da ordem de 5–20 nm e distâncias entre precipitados próximas de 100 nm. [2, 60] Tem sido notado que mudanças significativas na composição da liga causam uma grande variação na microestrutura do precipitado, inclusive no tipo, morfologia e a interação entre eles. [79]

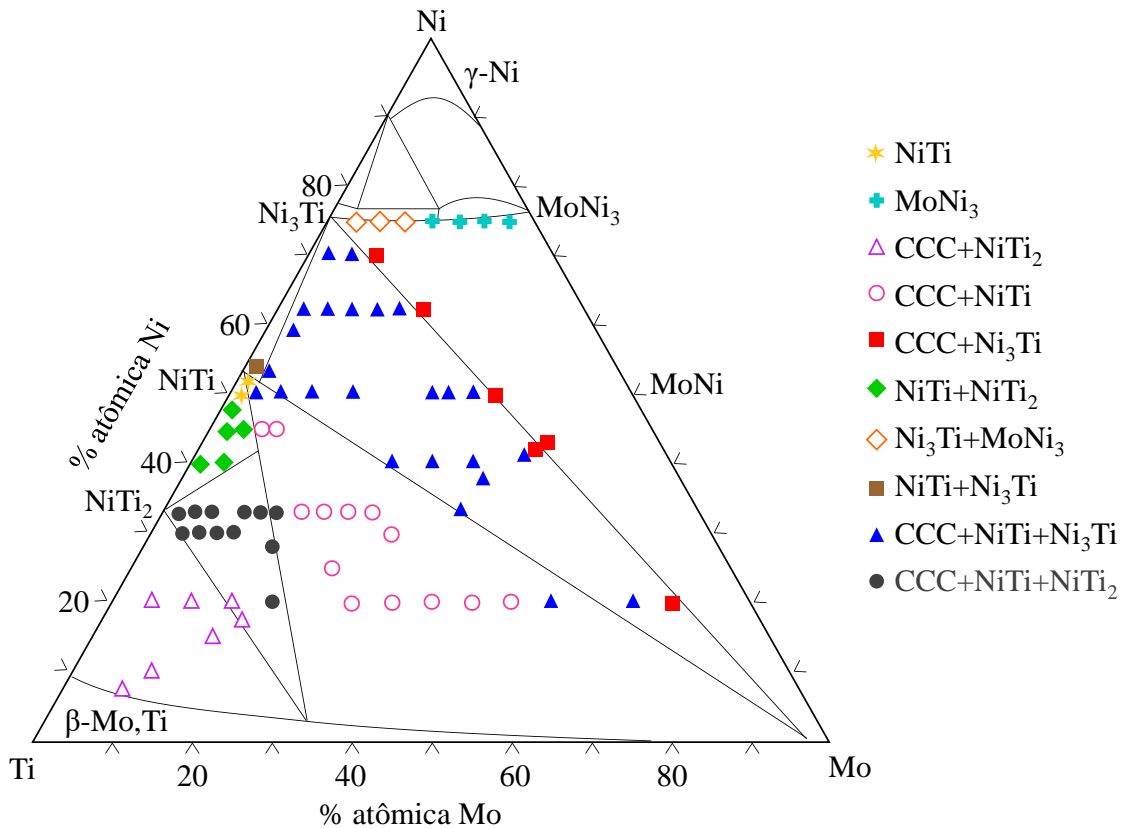
Dentre os precipitados intermetálicos contendo molibdênio, o que mais foi reportado em maraging 13Ni foi o do tipo  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ , com estrutura ortorrômbica, morfologia de haste/bastão e dimensões da ordem de 0,25 x 50 nm no pico de dureza, com eixo mais longo paralelo à direção [111] da matriz. A relação de orientação entre precipitado  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  com a matriz CCC já foi descrita como  $(010)_{\text{Ni}_3\text{Mo}} // (011)_M$ ,  $[100]_{\text{Ni}_3\text{Mo}} // [1\bar{1}1]_M$ . Foi sugerido também que precipitados  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  são metaestáveis e, quando envelhecidos por longos tempos e/ou temperaturas mais altas do que 480 °C, podem ser substituídos por precipitados  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  ou  $\sigma\text{-FeMo}$ , principalmente em ligas com maiores teores de molibdênio e/ou menores teores de níquel. O melhor ajuste de rede entre  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e a matriz inicialmente favoreceria a precipitação deste composto metaestável, mas seu crescimento seria limitado pelo aumento das tensões de coerência que favoreceriam a formação dos precipitados de equilíbrio, que nucleiam na interface entre  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e a matriz. Esses precipitados contendo molibdênio podem também ser identificados como  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  ou  $\mu\text{-Fe}_7\text{Mo}_6$ , a precipitação destes é, aparentemente, favorecida em ligas com menores teores de níquel ou maiores teores de molibdênio. [8, 9, 16, 20, 60]

Em relação aos precipitados contendo titânio, o composto relatado como mais frequente é o  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , para ligas com maiores teores de titânio, e que este costuma combinar-se com o molibdênio para formar precipitados do tipo  $\text{Ni}_3(\text{Mo},\text{Ti})$ . [2, 60]

As fases do tipo  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  apresentam estrutura cristalina diferentes entre si. A fase  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  apresenta estrutura ortorrômbica do tipo  $\beta\text{-Cu}_3\text{Ti}$ , grupo espacial PmmnS, número 59, com parâmetros de reticulado  $a = 0,5064$  nm,  $b = 0,4228$  nm,  $c = 0,4449$  nm. [80] Enquanto a fase  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  apresenta estrutura hexagonal do tipo  $\beta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ , grupo espacial P63/mmc, número 194 e com parâmetros de reticulado  $a = b = 0,5096$  nm,  $c = 0,8304$  nm. [81] Do exposto, pode-se supor que as solubilidades de titânio na fase  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e de molibdênio na fase  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  sejam limitadas. O diagrama ternário Ni-Mo-Ti revela a presença das fases  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  já na

temperatura de 1565 °C, na secção isotérmica a 900 °C (Figura 21) é possível observar as solubilidades de titânio na fase  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e de molibdênio na fase  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ . [82]

Figura 21 – Secção isotérmica a 900 °C do diagrama Ni-Mo-Ti calculado e com pontos experimentais



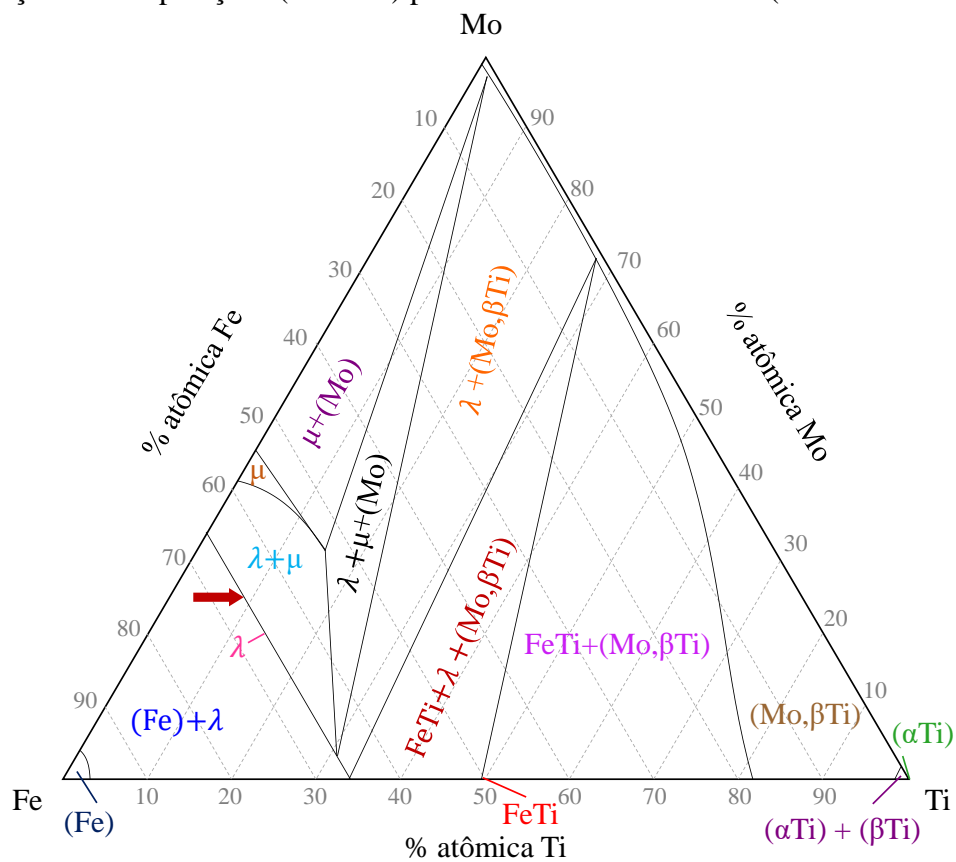
FONTE: [82].

Os compostos  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  e  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  são denominados como fases de Laves, em homenagem ao cristalógrafo alemão Fritz Laves (1906–1978), e apresentam estrutura cristalina hexagonal do tipo  $\text{MgZn}_2$ , grupo espacial  $\text{P63/mmc}$ , número 194, com parâmetros de reticulados  $a = b = 0,4755 \text{ nm}$ ,  $c = 0,7767 \text{ nm}$  e  $a = b = 0,4787 \text{ nm}$ ,  $c = 0,7815 \text{ nm}$ , respectivamente. [83, 84] Os diagramas binários Fe-Mo e Fe-Ti registram, respectivamente, a presença da fase  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  a 927 °C e da fase  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  a 1433 °C. [85] Essas fases são frequentemente designadas com a letra grega lambda ( $\lambda$ ), a secção isotérmica a 850 °C do diagrama ternário Fe-Mo-Ti (Figura 22) indica a formação de solução sólida contínua entre  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  e  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  (seta em vermelho), ou seja, reforça a possibilidade de ocorrência de uma única fase  $\text{Fe}_2(\text{Mo,Ti})$  nos aços maraging contendo simultaneamente molibdênio e titânio. [86]

Mais recentemente, Knowles et al. revisitaram o diagrama ternário Fe-Mo-Ti e analisaram sete composições de ligas. Dentre as ligas estudadas, a composição nominal (em % atômica) mais próxima dos aços pesquisados neste presente trabalho foi a liga

Fe-30%Ti-10%Mo. Após exposição a 1000 °C por 500 h, utilizando as técnicas de difração de raios X, difração de elétrons em área selecionada, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e EDS, foram identificadas duas fases: uma com estrutura cristalina A2 (do tipo W) e outra com a estrutura cristalina C14 (do tipo MgZn<sub>2</sub>). A fase com estrutura cristalina C14 (a = 0,481 nm; c = 0,791 nm) apresentou a seguinte quantificação EDS (em %atômica): Fe = 63,4%; Ti = 31,4% e Mo = 5,2%, evidenciando mais uma vez a ocorrência de solução sólida entre Fe<sub>2</sub>Mo e Fe<sub>2</sub>Ti. [87–89]

Figura 22 – Secção isotérmica calculada do diagrama Fe-Mo-Ti a 850 °C mostrando a variação de composições (Mo e Ti) para teor de ferro constante (seta em vermelho)

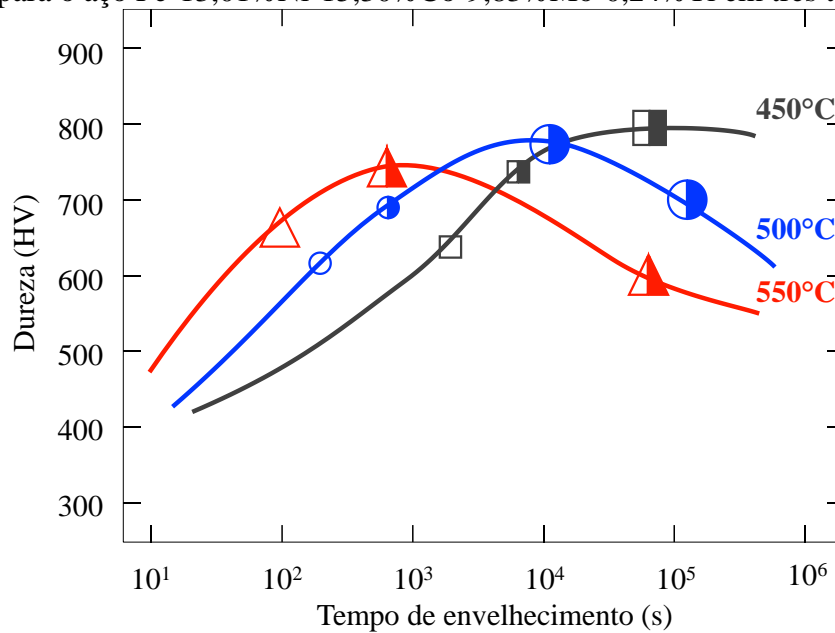


FONTE: [86].

Fukamachi et al. realizaram um detalhado trabalho de identificação por difração de elétrons no microscópio eletrônico de transmissão dos precipitados que ocorrem durante o envelhecimento de um aço maraging Fe-13,01%Ni-15,30%Co-9,83%Mo-0,24%Ti em três temperaturas: 450 °C, 500 °C e 550 °C. [12] As curvas de envelhecimento são apresentadas na Figura 23. Foram identificados neste trabalho apenas dois tipos de precipitados na matriz martensítica: Ni<sub>3</sub>Mo e Fe<sub>2</sub>Mo. Como os autores não realizaram microanálise química dos precipitados, é provável que os precipitados de fase Laves fossem Fe<sub>2</sub>(Mo,Ti), ou seja,

contivessem titânio também. Inicialmente, ocorre a precipitação de  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ , mas nos máximos de dureza, nas três temperaturas pesquisadas,  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ , estão presentes. De um modo geral pode-se afirmar que a fase de Laves  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  precipita em temperaturas mais altas e/ou tempos mais longos que o composto  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ . [6, 12] Nos picos de dureza o tamanho médio dos precipitados foi cerca de 5 nm. [12]

Figura 23 – Variação da dureza Vickers em função do tempo de envelhecimento (em segundos) para o aço Fe-13,01%Ni-15,30%Co-9,83%Mo-0,24%Ti em três temperaturas



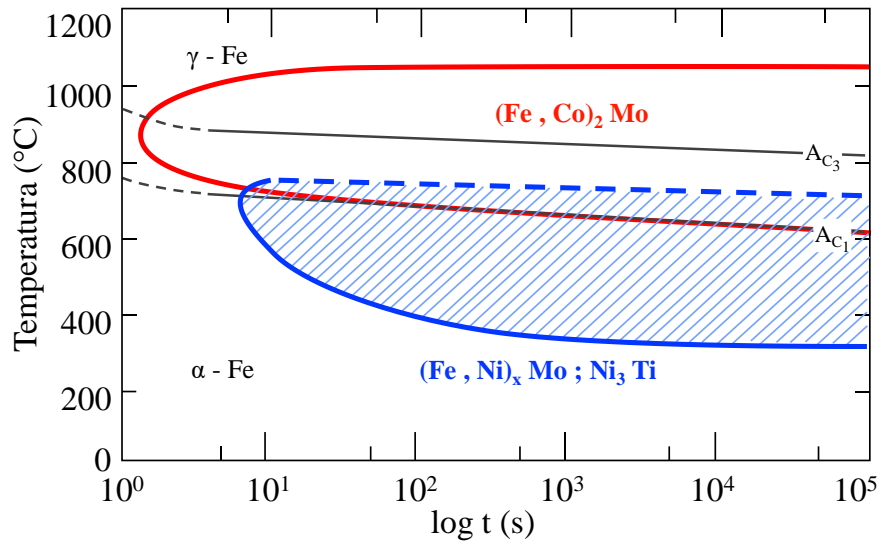
FONTE: [12].

450 °C (quadrados, em cinza); 500 °C (círculos, em azul) e 550 °C (triângulos, em vermelho). Figuras geométricas abertas indicam a presença apenas da fase  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ , em as semipreenchidas indicam a presença simultânea de  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ . Os tamanhos das figuras geométricas indicam os tamanhos dos precipitados: pequenas são menores que 4 nm e grandes são maiores que 4 nm.

Menzel & Klaar estudaram aço maraging 13Ni-15Co-10Mo contendo 0,4%Ti. Segundo esses autores, os principais causadores do endurecimento foram precipitados do tipo  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ . Por exemplo, após envelhecimento a 500 °C por duas horas, o aço apresentou uma dureza de 800 HV e os precipitados parcialmente coerentes com a matriz apresentaram a seguinte composição em (%atômica): Ni = 60%; Fe = 10%; Co = 5%; Ti = 17%; Mo = 8%. Por outro lado, uma fase de Laves do tipo  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  (vide Figura 24) foi detectada em temperaturas aproximadamente entre 700 e 1000 °C com a seguinte composição (em %atômica): Fe = 50%; Co = 13%; Ni = 4%; Mo = 33%. [6]



Figura 24 – Diagrama TTP (Tempo-Temperatura-Precipitação) do aço maraging 13Ni-15Co-10Mo



FONTE: [6].

Niu et. al fizeram um detalhado estudo utilizando técnicas como MET, APT e ensaios mecânicos para o estudo da precipitação em aços maraging de ultra alta resistência (2,5 GPa de limite de escoamento) com composição Fe-17,7%Ni-15,0%Co-6,6%Mo-1,0%Ti. Os autores firmam que os primeiros precipitados a se formarem são do tipo Ni<sub>3</sub>Ti, que se formam a partir de clusters ricos em níquel e titânio detectados por APT já nos primeiros 15 min do envelhecimento a 480 °C. Níquel e titânio segregariam preferencialmente juntos devido à menor energia de interação entre eles, comparado com outras combinações entre os demais elementos de liga. Identificaram que a relação de orientação entre Ni<sub>3</sub>Ti e a matriz é de (001)<sub>Ni3Ti</sub>//(011)<sub>M</sub>, [110]<sub>Ni3Ti</sub>//[1 $\bar{1}$ 1]<sub>M</sub>, e que os precipitados têm formato alongado (tipo agulha) e são da ordem de 3–8 nm. Para maiores tempos de envelhecimento (a partir de 4 h), uma fase rica em molibdênio nucleia na interface entre Ni<sub>3</sub>Ti e a matriz, encapsulando a fase Ni<sub>3</sub>Ti e formando uma estrutura do tipo núcleo-concha (*core-shell*) que impede o crescimento da fase Ni<sub>3</sub>Ti. [16] Tian et. al também afirmam ocorrer essa mesma estrutura do tipo núcleo-concha em condição similar em aços maraging Fe-13,0%Cr-7,5%Ni-7,0%Co-3,0%Mo-1,7%Ti. [90]

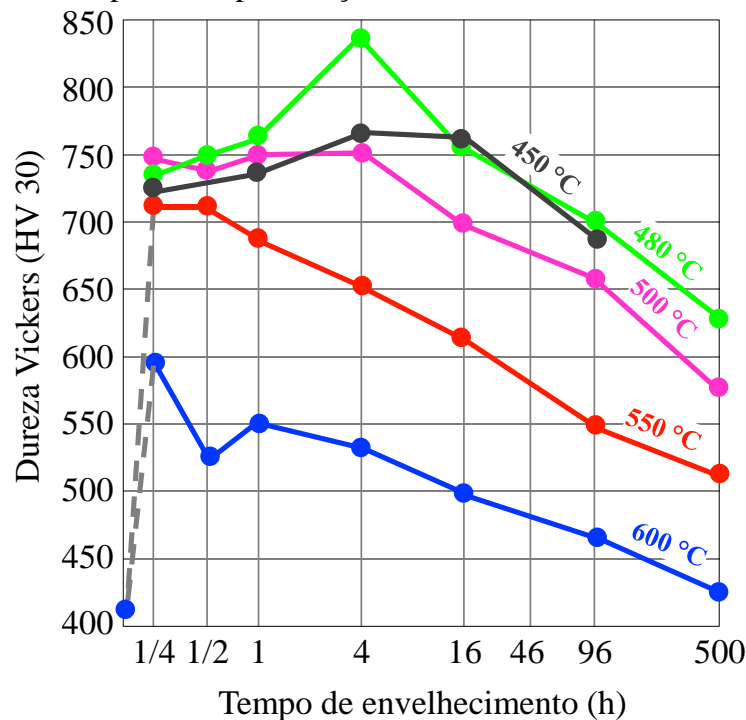
Em trabalho posterior, Niu et. al estudaram três ligas Fe-13Cr-7Ni-7Co no pico de dureza variando o teor de molibdênio e titânio (3%Mo e 0%Ti, 0%Mo e 1%Ti, 3%Mo e 1%Ti). Observaram que quanto maior o teor de molibdênio mais rápida é a cinética de precipitação de Ni<sub>3</sub>Ti e maior é a densidade de precipitados. Afirmam que há um efeito sinérgico entre molibdênio e titânio que faz com que, em ligas contendo 3%Mo e 1%Ti, os precipitados ricos

em molibdênio sejam mais finos do que na liga contendo apenas 3%Mo (sem adições de titânio). [79]

A Figura 25 apresenta as curvas de envelhecimento para um aço maraging Fe-13%Ni-15%Co-10,1%Mo-0,2%Ti, mostrando a influência do tempo e da temperatura de envelhecimento nessas ligas. Onde é evidente a superioridade do tratamento térmico realizado a 480 °C com duração de 4 horas (curva em verde), atingindo um valor de dureza Vickers acima de 800 HV, correspondente a 65 na escala Rockwell C (HRC).

Muitos desses autores sugerem que os precipitados nucleiam inicialmente nas discordâncias presentes na matriz martensítica e crescem por difusão, também facilitada pelas discordâncias (*pipe diffusion*). Sugerem também que a formação de diferentes tipos de precipitados não ocorre separadamente, que pode haver algumas interações entre diferentes tipos de precipitados. De forma geral, devido à alta densidade de discordâncias na matriz, os precipitados apresentam-se fina e uniformemente distribuídos, normalmente não ocorre zonas livres de precipitados ou precipitação grosseira em contornos de grão. Alguns autores relatam que pode ocorrer precipitação preferencial ao longo dos contornos de ripas de martensita ou nos contornos de grãos de austenita primária. [24, 60, 79]

Figura 25 – Variação da dureza Vickers em função do tempo de envelhecimento (em horas) em diversas temperaturas para o aço Fe-13%Ni-15%Co-10,1%Mo-0,2%Ti



FONTE: [91].

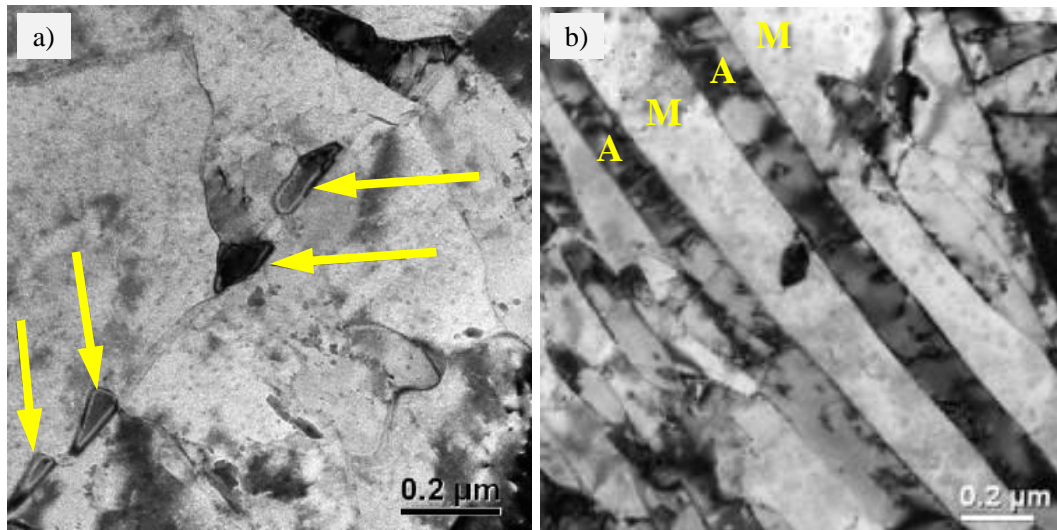
Durante o processamento dos aços maraging, ocorrem ou podem ocorrer também algumas modificações microestruturais indesejáveis, que devem ser evitadas. As principais transformações indesejáveis são: crescimento exagerado de grão durante os tratamentos térmicos de homogeneização e solubilização; engrossamento dos precipitados durante envelhecimento, em geral associado com a reversão parcial da martensita em austenita; a própria reversão da austenita em algumas situações é indesejada e; precipitação de fases intermetálicas fragilizantes tais como  $\sigma$ -FeMo,  $\sigma$ -FeTi e  $\mu$ -Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>. [92]

O trabalho de Menzel e Klaar apresenta resultados quantitativos de fração volumétrica de austenita revertida determinada por difração de raios X em função da temperatura. [6] Após duas horas de exposição, a 500 °C não foi detectada reversão da martensita em austenita, todavia a 550 °C já há indícios de reversão e a 600 °C foi detectada cerca de 15% de austenita. A formação de austenita revertida está associada a queda de resistência mecânica e aumento da tenacidade à fratura. Por outro lado, a formação de partículas grosseiras das fases intermetálicas  $\sigma$ -FeMo e  $\mu$ -Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>, detectadas por Drapier et al., além de retirar molibdênio da matriz, pode acarretar queda de tenacidade. [91]

A formação de austenita revertida ocorre como consequência de um enriquecimento local de níquel na matriz (um dos elementos em maior quantidade em aços maraging e estabilizador da austenita), durante processos de difusão dos átomos de níquel. Segundo reportado pela literatura, no superenvelhecimento, ocorre a dissolução dos precipitados menores para engrossamento de partículas maiores, a dissolução de precipitados do tipo Ni<sub>3</sub>(Mo,Ti) para formação dos precipitados ricos em molibdênio (Fe<sub>2</sub>Mo e Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>) e a formação da austenita revertida rica em níquel. Adições de níquel e molibdênio na composição dos aços maraging aceleram o processo de reversão da austenita, fazendo com que a fase se forme a temperaturas menores e tempos mais curtos. [2, 93]

Dependendo da composição da liga e dos tratamentos térmicos, a austenita revertida pode apresentar diversas morfologias. Blocos de austenita revertida (também chamados de *matrix austenite*) pode crescer a partir de regiões de austenita retida com a mesma orientação ou pode nuclear nos contornos de grão de austenita primária, Figura 26.a. Ripas de austenita revertida pode se desenvolver junto de ripas de martensita e crescer ao longo dos contornos das ripas de martensita, tendo ambas a mesma direção cristalográfica e resultando em uma estrutura lamelar de austenita e martensita, Figura 26.b. A austenita revertida formada é livre de precipitados endurecedores. [2, 26]

Figura 26 – Imagens de BF-MET mostrando morfologia de a) blocos e b) ripas de austenita revertida em aços maraging



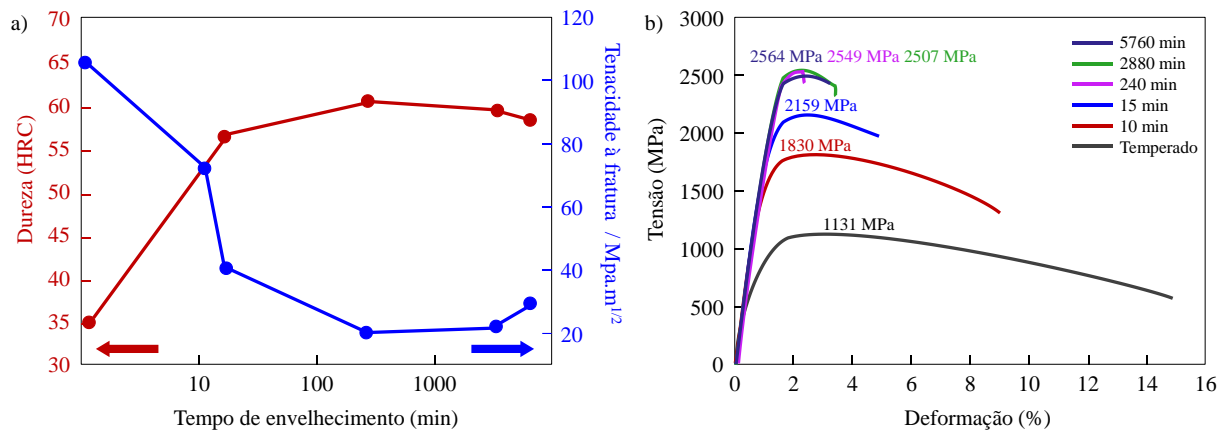
FONTE: [26].

Setas em amarelo indicam austenita em blocos. M = martensita, A = austenita.

Em aços maraging, tanto a austenita retida quanto a austenita revertida não são estáveis quando submetidas à deformação plástica, o que resulta na transformação em martensita. Esse fenômeno é bem conhecido e chamado de plasticidade induzida por transformação de fases (*transformation-induced plasticity* – TRIP). É devido ao efeito TRIP que a presença de austenita confere maior ductilidade e tenacidade a fratura aos aços maraging. [2, 25, 26] Por isso, em algumas situações a presença de austenita é benéfica nas propriedades mecânicas dos aços maraging.

A Figura 27 apresenta os valores de dureza, tenacidade à fratura e as curvas tensão versus deformação obtidas para aços maraging Fe-17,7%Ni-15%Co-6,6%Mo-1,0%Ti para cada tempo de envelhecimento. O pico de dureza para essa liga foi atingido após envelhecimento por 240 min (4 h), onde obtiveram dureza de 60,5 HRC (equivalente a ~760 HV), limite de resistência a tração de 2564 MPa, limite de escoamento de 2359 MPa e tenacidade a fratura de 20 MPa.m<sup>1/2</sup>. Devido à reversão da austenita durante o superenvelhecimento (2880 e 5760 min), ocorreu um ligeiro aumento na ductilidade e da tenacidade à fratura sendo que o limite de resistência a tração seguiu acima de 2500 MPa. Os estudos de aços maraging geralmente enfatizam o estudo das ligas no pico de dureza, todavia, a Figura 27 evidencia que o superenvelhecimento pode melhorar algumas propriedades sem causar muita perda de dureza ou resistência mecânica. No entanto, mostra também que para um aumento na tenacidade de 20 MPa.m<sup>1/2</sup> (tempo igual a 240 min) para 30 MPa.m<sup>1/2</sup> (tempo igual a 5760 min) é necessário tempos bem longos de envelhecimento, neste caso 96 horas. [16]

Figura 27 – Resultados obtidos em aço maraging Fe-17,7%Ni-15%Co-6,6%Mo-1,0%Ti envelhecidos a 480 °C, a) evolução da dureza e tenacidade à fratura versus tempo de envelhecimento e b) curva tensão-deformação



FONTE: [16].

Em 1963, foi possível prever com razoável precisão o Limite de Escoamento (LE) de um aço Fe-13%Ni-15%Co-10%Mo-0,2%Ti com auxílio da Equação 10. O valor obtido foi de cerca de 3110 MPa. [94] Observe que a Equação 10 não menciona a concentração de níquel (suposto 13%) e considera apenas os elementos cobalto, molibdênio e titânio como os principais promotores do aumento de resistência mecânica.

$$\text{LE [MPa]} = 104 + 63 (\% \text{Co}) + 195 (\% \text{Mo}) + 552 (\% \text{Ti}) \quad (10)$$

## 2.5 RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO

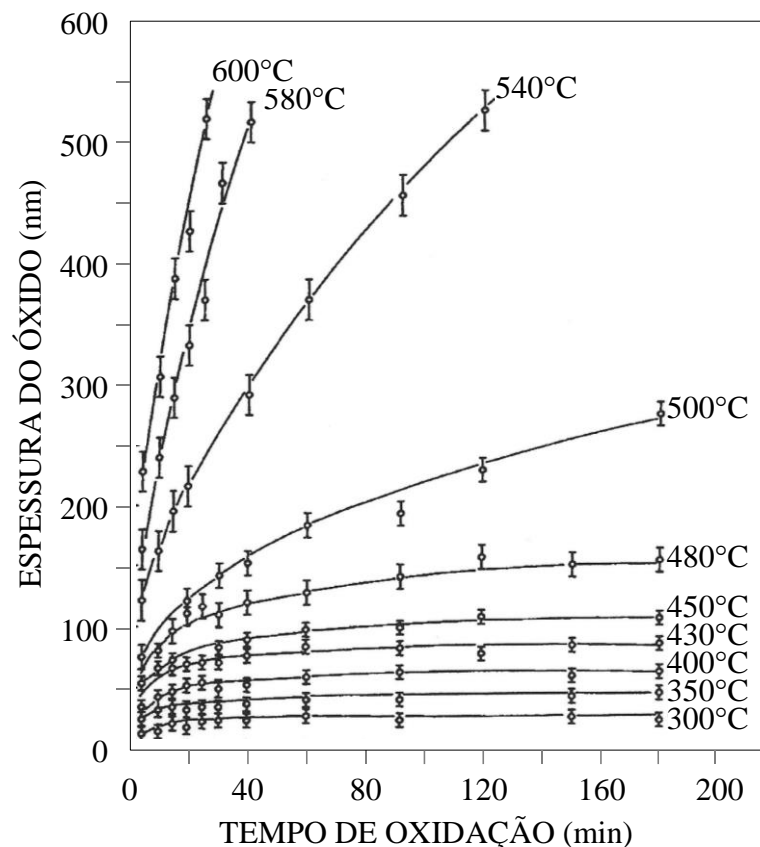
Em muitas aplicações, os materiais metálicos estão sujeitos à algum tipo de degradação ambiental externo ou superficial, ou seja, que se inicia na superfície, como oxidação, cavitação e desgaste abrasivo. No sentido mais geral, nos processos oxidativos, os átomos metálicos cedem elétrons, como ocorre na oxidação propriamente dita e em diversos tipos de corrosão. Este item trata de oxidação em altas temperaturas, quando o metal reage com oxigênio, ar ou com água no estado gasoso.

Pode-se afirmar que o ferro puro e os aços baixa liga, que em geral apresentam no máximo 2% em massa de soluto, em comparação com a maioria dos metais e ligas, apresentam boa resistência à oxidação. Por exemplo, um aço baixa liga apresenta boa resistência à oxidação ao ar (10 mg/cm<sup>2</sup> após 1000 horas de exposição) até cerca de 550 °C,

enquanto aços inoxidáveis austeníticos do tipo 18%Cr-8%Ni apresentam a mesma taxa de oxidação até 850 °C. [95, 96]

Os aços maraging são expostos à altas temperaturas nas diversas etapas de seu processamento, tais como durante o tratamento térmico de homogeneização após a fundição (1200–1250 °C), durante a austenitização (820–1100 °C) que precede a têmpera e durante o envelhecimento (400–500 °C) após a têmpera. A Figura 28 apresenta a variação da espessura de óxido com o tempo de exposição ao ar na faixa de temperaturas entre 300 e 600 °C. [97] Dois tipos de comportamento, ambos protetivos, são mostrados: entre 300 e 480 °C o crescimento da película de óxido é logarítmico e entre 500 e 600 °C é parabólico. O comportamento logarítmico é típico de óxidos muito protetores com espessuras inferiores a 100 ou 200 nm e com condutividade elétrica relativamente baixa, ou seja, com baixa mobilidade de cargas. Películas de óxidos de ferro, de níquel e de alumínio seguem a lei logarítmica de crescimento em baixas temperaturas. [98] O comportamento parabólico é comum à maioria dos metais e ocorre em alguma faixa de temperaturas em que a integridade do óxido, por exemplo aderência e ausência de trincas, é preservada.

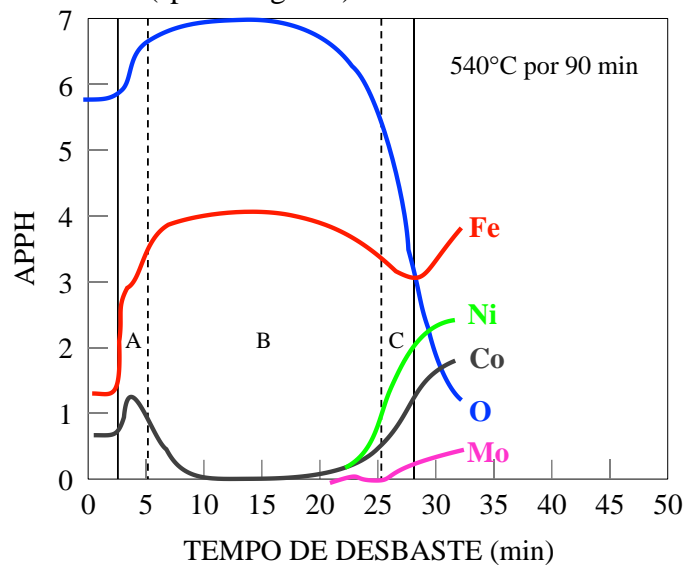
Figura 28 – Cinética de oxidação (variação da espessura de óxido com o tempo de exposição) no ar de um aço maraging 18Ni (300) em várias temperaturas



FONTE: [97].

No trabalho de Greyling et al., realizado com auxílio de espectroscopia de elétrons Auger (*Auger Electron Spectroscopy* – AES) juntamente com desbaste com íons de argônio (*Argon Ion Sputtering* – AIS), foi feito um estudo sistemático da composição química da película oxidada, conforme ilustra a Figura 29. [97] Esta combinação de técnicas (AES/AIS) permite avaliar a variação da composição química da película oxidada em função da distância. Na Figura 29 podem ser observadas três regiões (A, B e C). Na região mais externa (A), os perfis de concentração indicam a existência uma mistura de óxidos  $\text{CoO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , enquanto na região intermediária (B) ocorre um predomínio de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e próximo da interface óxido/metal (C) ocorre uma mistura de espinélios, ou seja, de óxidos mistos com a fórmula geral  $(\text{X})(\text{Y})_2\text{O}_4$ , onde X representa cátions que ocupam posições tetraédricas e Y cátions que ocupam posições octaédricas da estrutura cúbica (ou tetragonal) formada pelos ânions de oxigênio. X e Y podem ser íons do mesmo átomo, como é o caso da magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mas apresentam valências diferentes. [99]

Figura 29 – Perfis de concentração de diversos elementos (O, Fe, Ni, Co, Mo) obtidos por AES-AIS no aço maraging 18Ni (300) após exposição a 540 °C por 90 minutos. A taxa de desbaste (sputtering rate) usada foi 19 nm/minuto

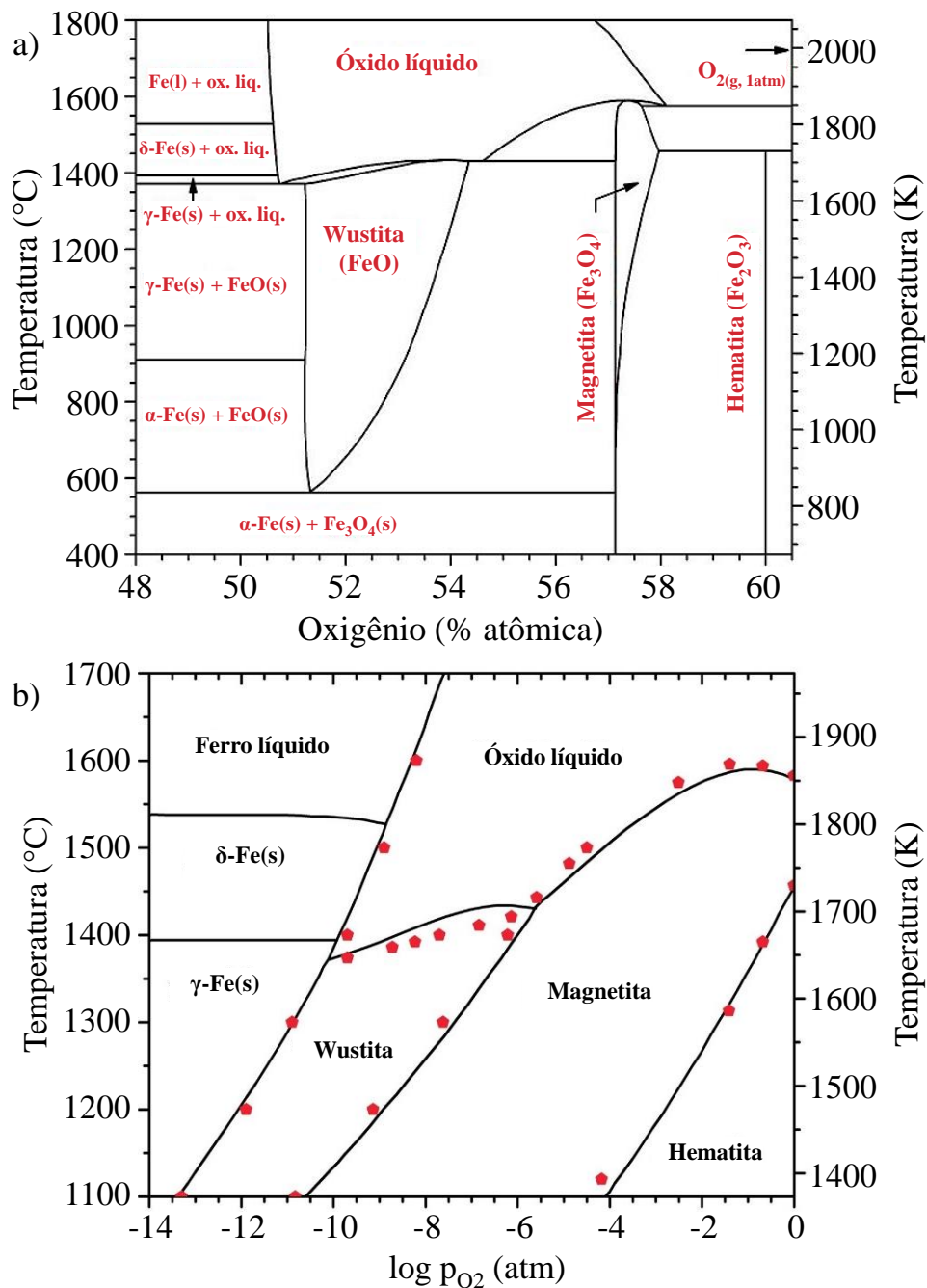


FONTE:[97]

Vicente et al. estudaram a oxidação das mesmas amostras de aço maraging estudadas neste trabalho após 5 horas de exposição em temperatura típica de homogeneização (1250 °C). [27] Os resultados mostraram uma boa correlação entre o aumento do teor de molibdênio do aço com a resistência à oxidação. Análises por difração de raios X revelaram que o óxido predominante foi o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , todavia, um estudo mais detalhado das modificações na película de óxidos ao longo da espessura ainda não foi realizado.

Neste ponto é interessante mencionar que o comportamento de oxidação do sistema Fe-Ni-Co, na ausência de Mo ou para pequenas quantidades de Mo na liga, tem atuação similar ao do Fe puro (veja diagrama Fe-O na Figura 30.a), com a substituição parcial do Fe pelos elementos Co e Ni. Considerando na Figura 30.b, por exemplo, a pressão parcial de oxigênio no ar aproximadamente 0,2 atm, ou seja,  $\log p_{O_2} = -0,7$ , tem-se o campo da hematita e magnetita.

Figura 30 – a) Diagrama de fases esquemático Fe-O para 1 atm de  $P_{O_2}$ , b) Diagrama temperatura versus pressão parcial de oxigênio



FONTE: [100].



Embora os aços maraging apresentem razoável resistência à oxidação, para algumas aplicações em meios agressivos, como hexafluoreto de urânio, a formação de uma película protetora pode evitar que eles sofram ataques corrosivos. Pfistermeister et al. propuseram um processo em que a superfície do aço é exposta a vapor de água superaquecido, entre 450 e 520 °C por 1 a 3 horas de duração, quando ocorre a formação de uma película protetora de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . [101] Pfistermeister et al. mencionam que o processo pode ser usado para outros aços, mas foi desenvolvido visando aços maraging dentro das seguintes faixas de composição (em % em massa): Ni = 10–26; Co = 6–18; Mo = 2–12 e Ti = 0,5–2,0. [101] Rezek et al. caracterizaram a estrutura cristalina (usando difração de raios X) e a composição química da película de óxido (usando AES/AIS e *X-ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS) formada na superfície de um aço maraging 18Ni (250) exposto a 485 °C por 3 horas em vapor de água superaquecido. [102] As análises por difração de raios X mostraram a presença de uma camada interna de austenita, seguida de uma camada de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) em maior quantidade e de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). [102] De uma maneira geral, os aços maraging apresentam resistência à oxidação significativamente superior aos aços baixa liga. [92]

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

O material de estudo é oriundo de um projeto do final da década de 1990, coordenado pela Marinha do Brasil (Coordenadoria para Projetos Especiais – COPESP) e financiado pela FINEP, com a participação do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e da Escola Politécnica da USP (EPUSP). As amostras foram fabricadas em escala piloto no IPT seguindo as etapas de fundição em forno de indução a vácuo (*Vacuum Induction Melting* – VIM), refusão em forno de escória eletrocondutora (*Electroslag Remelting* – ESR), homogeneização em forno tipo mufla a 1250 °C por 5 h, forjamento a quente e conformação mecânica (laminação ou trefilação).

As amostras de aço maraging 13Ni (400) disponíveis estavam em formato de chapas (sobras da confecção de corpos de prova de tração) com dimensões de aproximadamente 90 x 20 x 1,5 mm (comprimento x largura x espessura) e cilindros de aproximadamente 150 mm de comprimento e 4,5 mm de diâmetro, conforme apresentado na Figura 31.

Figura 31 – Fotografia das amostras iniciais de maraging 13Ni (400)



FONTE: a autora.

Foram estudadas cinco corridas com níquel em torno de 13 e 14%, cobalto por volta de 15%, molibdênio entre 7,5 e 15% e titânio entre 0,06 e 0,88%, a composição química do material é indicada na Tabela 4.

As amostras foram ordenadas e nomeadas de acordo com os teores de molibdênio e titânio. As amostras MS1, MS2 e MS3 têm, respectivamente, 7,5%, 11% e 15% de molibdênio. As amostras MS2A, MS2B e MS2C (todas com 11% de molibdênio) têm, respectivamente, 0,060%, 0,4% e 0,88% de titânio. A amostra MS2C é a corrida cuja composição é a mais próxima da composição nominal do maraging 13Ni (400) (Fe-13%Ni-15Co-10Mo-1Ti).

Tabela 4 – Composição química (% massa) dos aços maraging estudados

Liga	MS1	MS2X			MS3
		MS2A	MS2B	MS2C	
Ni	13,40	12,61	14,11	13,08	14,06
Co	14,96	14,49	14,27	15,35	15,21
Mo	7,51	11,12	11,40	11,30	15,02
Ti	0,250	0,060	0,400	0,88	0,240
Al	0,06	<0,01	0,01	0,05	0,04
C	0,023	0,021	0,014	0,024	0,021
Si	0,150	0,190	0,060	0,080	0,060
Mn	0,160	0,220	0,030	0,050	0,040

FONTE: a autora.

### 3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Neste trabalho, foram realizados dois tipos de tratamentos térmicos nas amostras: solubilização (seguida de têmpera) e envelhecimento.

As amostras como recebidas foram solubilizadas a temperatura de 900 °C, 1000 °C e 1200 °C por 1 hora. A solubilização (ou austenitização) é um tratamento térmico convencional para estas ligas e teve como objetivo reduzir eventual microsegregação, homogeneizar a composição química, dissolver possíveis precipitados e obter microestrutura austenítica em alta temperatura.

Os fornos foram pré-aquecidos até a temperatura de tratamento e tiveram temperatura aferida por termopar externo. As amostras foram embaladas individualmente em folha fina com 50 µm de espessura de aço inoxidável austenítico AISI 316 a fim de diminuir a oxidação e evitar contato com a superfície dos fornos, depois, agrupadas e fixadas em um arame para facilitar a retirada do forno (rápida e em alta temperatura), conforme mostrado na Figura 32. Ao término

da exposição às temperaturas de austenitização, as amostras foram temperadas em água na temperatura ambiente ( $\sim 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), a fim de obter microestrutura 100% martensítica. Apesar de os aços maraging serem temperáveis ao ar em temperatura ambiente, optou-se pelo resfriamento em água a fim de dificultar precipitação durante o resfriamento.

Figura 32 – Fotografia das amostras embaladas para tratamento térmico de solubilização



FONTE: a autora.

Foram utilizados dois fornos: a) Solubilização a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  – forno tipo mufla Grion com câmara de aproximadamente  $320 \times 250 \times 250\text{ mm}$  do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da EPUSP, e b) Solubilização a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  – forno tubular Lindberg/Blue M com tubo refratário de alumina, dimensões de  $950\text{ mm}$  de comprimento e  $80\text{ mm}$  de diâmetro e com a zona isotérmica medindo aproximadamente  $100\text{ mm}$  de comprimento, instalado no Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC) do PMT da EPUSP.

Em seguida, as amostras foram envelhecidas a temperatura de  $480\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 3, 4, 5 e 6 horas e temperadas em água a temperatura ambiente ( $\sim 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), a fim de estudar evolução da precipitação durante os tratamentos térmicos de envelhecimento e a influência dos elementos de liga na cinética das transformações de fases.

Conforme apresentado nas imagens da Figura 33, as amostras foram cortadas e embaladas em dois pacotes de dupla camada de folha fina de aço inoxidável austenítico, cada pacote

continha uma amostra de cada composição. Após o pré-aquecimento até 480 °C, foram colocados simultaneamente todos os pacotes e depois retirados um a um após os respectivos tempos de envelhecimento.

Figura 33 – Fotografia das amostras embaladas para tratamento térmico de envelhecimento



FONTE: a autora.

Foi utilizado forno EDGCON 3P 1800 com câmara de 180x100x100 mm e controle eletrônico de temperatura (calibrado com auxílio de termopar externo dois dias antes do tratamento) do Laboratório de Materiais Cerâmicos do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Concluídos os tratamentos térmicos, iniciou-se a etapa de caracterização microestrutural do material que envolveu, ao longo de todo o trabalho, um conjunto de técnicas complementares, tais como Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), associada à microanálise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*) e à difração de elétrons retroespalhados (EBSD – *Electron Backscatter Diffraction*), microscopia de feixe de íon focalizado (FIB – *Focused Ion Beam*), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) associada à difração de elétrons em área selecionada (SAED – *Selected Area Electron Diffraction*), Estereologia Quantitativa, Difração de Raios X (DRX) convencional e *single-shot* feita por radiação síncrotron, microdureza Vickers, dilatométrica e simulações por ThermoCalc. [103–113] A Tabela 5 resume a utilização dessas técnicas no desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 5 – Resumo das técnicas de análise microestrutural utilizadas no trabalho

Técnica	Sigla (em conjunção)	Objetivos Gerais
Microscopia Óptica	MO	Observação e quantificação da microestrutura com até 1000X de aumento
Microscopia Eletrônica de Varredura	MEV	Observação e quantificação da microestrutura com até cerca 20000X
Microanálise química	EDS (MEV/MET)	Análise química de microrregiões
Difração de elétrons retroespalhados	EBSD (MEV)	Microtextura (orientação de microrregiões) e mesotextura (diferenças de orientação)
Microscopia de feixe de íon focalizado	FIB	Observação e quantificação da microestrutura com até cerca 20000X
Microscopia Eletrônica de Transmissão	MET	Observação e quantificação da microestrutura com até cerca de 800000X
Difração de elétrons em área selecionada	SAED (MET)	Estrutura cristalina de nanopartículas
Esterologia Quantitativa (Image J)	EQ (MO/MEV/MET)	Quantidade, tamanho, forma e distribuição das fases
Difração de raios X	DRX	Estrutura cristalina e quantidade das fases
Microdureza Vickers	HV (MO)	Avaliação preliminar da resistência mecânica e cinética de precipitação
Dilatometria	DL	Temperaturas de transformações de fases no estado sólido
ThermoCalc	TC	Cálculos termodinâmicos

FONTE: a autora.

### 3.3.1 Preparação das amostras

Para caracterização microestrutural do material por MO, MEV/EDS, DRX, FIB e microdureza realizou-se a preparação metalográfica das amostras (chapas) após os tratamentos térmicos.

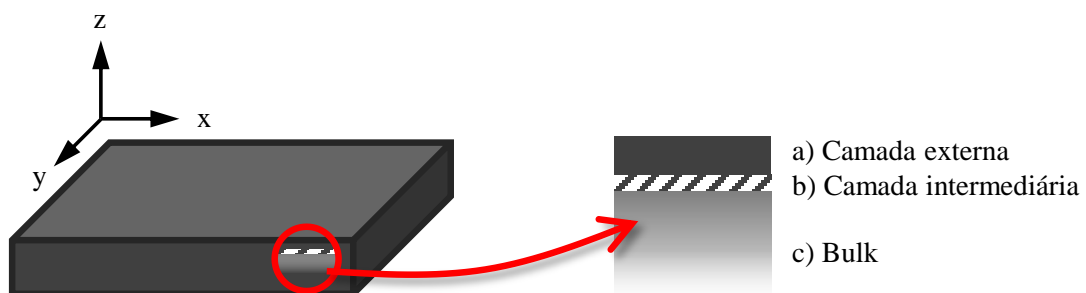
A preparação consistiu nas etapas de: a) corte com disco abrasivo convencional ou IsoMet, dependendo do tamanho e precisão desejados; b) embutimento à frio com resina acrílica Technovit 4071 na proporção resina-catalisador 2:1, a fim de evitar possível precipitação durante o aquecimento do embutimento à quente e por ser uma resina específica para material duro; c) lixamento com lixas de granulometria 180, 240, 800, 1200, 2000, P2400 e água como lubrificante; d) polimento mecânico com pasta de diamante 3 µm em pano TEXMET C Buehler

e diamante 1  $\mu\text{m}$  e pano MICROCLOTH Buehler, ambos com álcool como lubrificante; e e) polimento final químico-mecânico com solução de sílica coloidal em suspensão de 0,02  $\mu\text{m}$  (90% sílica coloidal + 10% HCl) em pano MICROCLOTH Buehler sem lubrificante. A cada troca de lixa ou pano de polimento as amostras eram submetidas à limpeza em água corrente, álcool e ar quente. A limpeza final, após polimento com sílica, era acrescida da etapa de limpeza com detergente neutro e algodão.

Foram realizadas em algumas amostras ataque químico por imersão e ataque eletrolítico. Os ataques químicos foram feitos utilizando reagente Vilella (1g de ácido pícrico + 5 ml de ácido nítrico + 95 ml de etanol) por 5–30 s ou Nital (98 ml de álcool etílico + 2 ml de ácido nítrico) por 3–10 min. Os ataques eletrolíticos foram realizados utilizando solução de 20 ml de ácido perclórico + 80 ml de etanol nos equipamentos TenuPol (Struers) ou LectroPol (Struers) do CCTM do IPEN.

Para o estudo da superfície após aquecimento, realizou-se uma preparação específica para uma chapa da liga MS2C solubilizada a 900 °C. A partir da direção normal (z) obteve-se três amostras obtidas de regiões com diferentes profundidades (conforme ilustrado na Figura 34): a) camada externa – amostra sem nenhuma preparação e com superfície oxidada (após solubilização), apresentava superfície lisa e coloração cinza escuro; b) camada intermediária – amostra foi levemente lixada até retirar a camada externa, apresentava aspecto fosco e coloração cinza claro; e c) bulk – amostra polida, conforme preparação metalográfica descrita anteriormente (sem ataque).

Figura 34 – Ilustração das três camadas obtidas para o estudo da superfície após aquecimento



FONTE: a autora.

As etapas de preparação metalográfica foram realizadas no Laboratório de Caracterização Microestrutural e no Laboratório de Transformações de Fases, ambos do PMT da EPUSP.

### 3.3.2 MO

As análises de MO foram realizadas a fim de estudar e documentar a microestrutura e a morfologia fase da matriz. As imagens foram geradas com aumentos de 50x, 100x, 200x e 500x. Foi utilizado microscópio Olympus BX60M do Laboratório de Caracterização Microestrutural do PMT da EPUSP.

### 3.3.3 MEV/EDS

As análises de MEV foram realizadas a fim de estudar e documentar a microestrutura e morfologia da matriz, bem como a morfologia, dimensão e distribuição de tamanho dos precipitados micrométricos. O EDS foi realizado pontualmente a fim de identificar os elementos químicos presentes regiões específicas do material (possíveis inclusões, precipitados, óxidos e outras fases) e realizado em áreas a fim de obter a quantificação dos elementos químicos presentes.

As imagens de MEV foram geradas a partir de sinais de elétrons secundários (identificado nas micrografias por ETD) e elétrons retroespalhados (identificado nas micrografias por vCD), com aumentos de 5000x, 10000x e 25000x. A coleta dos dados de EDS foi feita em três diferentes áreas de 60 x 60  $\mu\text{m}$  (amostras solubilizadas a 900 °C) e 300 x 300  $\mu\text{m}$  (amostras solubilizadas a 1200 °C) ao longo da amostra e, para quantificação dos elementos, calculou-se a média e desvio padrão.

Foi utilizado microscópio FEG FEI Inspect 50 do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro) do PMT da EPUSP.

### 3.3.4 FIB/iCC

As amostras para o MET foram preparadas por FIB a partir de amostras no formato de chapas embutidas e polidas. Foram obtidas lamelas de aproximadamente 10x15  $\mu\text{m}$ , foram realizados afinamentos até tensão de 2 kV e corrente de 23 pA resultando em lamelas com espessura de aproximadamente 100 nm. As amostras foram fixadas em semidiscos (*grids*) de cobre de 3 mm de diâmetro.

Utilizando um FIB, é possível também gerar imagens com contraste decorrente da canalização de íons (*Ion Channeling Contrast* – iCC) para caracterização de tamanho, morfologia, contorno e, principalmente, orientação cristalográfica de grãos. Ao incidir o feixe de íons obliquamente a um plano cristalográfico de baixo índice, os íons são barrados mais perto da superfície, resultando em um grande espalhamento e alto escoamento de elétrons secundários (*channeling*). Como a canalização de íons depende do espaçamento atômico, uma



família de direções  $\langle uvw \rangle$  canalizará de forma idêntica e, portanto, produzirá um sinal de imagem em escala de cinza semelhante. Logo, as imagens geradas apresentam mesmos contrastes para mesmas direções e diferentes contrastes para diferentes orientações. [114–117] As imagens de FIB/iCC foram geradas com aumentos de 1500x e 5000x e inclinação de 52°.

Foram utilizados os microscópios FIB FEI DualBeam Helios NanoLab 650 e FIB FEI DualBeam Nova NanoLab 600 do Laboratório de Microscopia da Divisão de Metrologia de Materiais do Inmetro, situado em Xerém-RJ.

Após a preparação por FIB, foi realizado polimento final por feixe de íons de argônio a fim de remover danos superficiais e amorfização causados pelo FIB. Foi utilizado o equipamento Fischione Nano mill, ângulo  $\pm 7^\circ$ , corrente 150  $\mu\text{m}$ , tensão 500 eV e tempo 2 min pertencente ao laboratório NCEM do Molecular Foundry, Berkeley Lab – Berkeley, Estados Unidos.

### 3.3.5 MET

As análises de MET foram realizadas com o objetivo de estudar a microestrutura e aspectos morfológicos da matriz, bem como identificar a fase e determinar o tamanho dos precipitados nanométricos.

Todas as vezes, antes de serem analisadas por MET, as amostras eram colocadas em um limpador por plasma a fim de eliminar qualquer impureza na superfície e, na sequência, eram colocadas no microscópio. As imagens foram geradas por campo claro (*Bright Field* – BF-TEM), campo escuro (*Dark Field* – DF-TEM), alta resolução (*High Resolution Transmission Electron Microscopy* – HRTEM) e difração de elétrons em área selecionada (*Selected Area Electron Diffraction* – SAED). O pós-processamento das imagens foi realizado utilizando os softwares *DigitalMicrograph* da Gatan e *STEM\_CELL*.

Foi utilizado o microscópio FEGTEM JEOL 2100F operado a 200 kV do Laboratório Imaging and Manipulation of Nanostructures do Molecular Foundry, Berkeley Lab – Berkeley, Estados Unidos.

### 3.3.6 Estereologia quantitativa

A estereologia quantitativa foi utilizada visando calcular algumas grandezas relativas aos precipitados, tais como diâmetro médio, quantidade, densidade e fração volumétrica.

A análise foi realizada utilizando o software *Image J* e imagens de MEV e MET. No software, foram feitas as seguintes etapas: a) ajuste de brilho e contraste a fim de se obter melhor contraste entre os precipitados (claros) com a matriz (escura); b) calibração da escala com a

função *Set Scale*; c) processamento com a função *Smooth*, a fim de evitar contabilizar pequenos precipitados cuja resolução não era suficiente; d) ajuste com a função *Threshold* com refinamento manual realizado pelo operador e e) geração de relatório com a contagem e área dos precipitados utilizando a função *Analyze Particles*.

### 3.3.7 DRX

A caracterização por DRX foi realizada a fim de identificar as fases no volume (bulk) e na superfície do material, formadas após o tratamento térmico de solubilização.

A análise do bulk do material foi feita em amostras polidas e atacadas das cinco ligas, utilizando difratômetro Philips X'Pert-MPD do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo (PMI) da USP com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ),  $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ ,  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$  e  $\Delta t = 200\text{s}$ . Foram realizadas também análises de DRX *single-shot* utilizando a linha de difração P07 do síncrotron PETRA III do Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) – Hamburgo, Alemanha, com feixe de alta energia ( $\lambda = 0,142350 \text{ \AA}$ ),  $1^\circ \leq 2\theta \leq 8,5^\circ$  e  $\Delta 2\theta = 0,008^\circ$ . Os resultados foram integrados utilizando calibração com amostra padrão de  $\text{LaB}_6$  e o software FIT2D.

A análise da superfície do material foi realizada apenas para a amostra MS2C utilizando difratômetro Rigaku modelo Multiflex do CCTM do IPEN com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ),  $15^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ ,  $\Delta 2\theta = 0,08^\circ$  e  $\Delta t = 2\text{s}$ . Na camada intermediária da amostra MS2C na condição solubilizada foi realizado também DRX com ângulos rasantes  $3^\circ$ ,  $5^\circ$ ,  $7^\circ$ ,  $10^\circ$  e  $12^\circ$ , nessa técnica, o feixe é incidido obliquamente na amostra e tem profundidade de penetração da ordem de nanômetros, para maiores ângulos maior a penetração do feixe.

Para alguns difratogramas foi realizado também o refinamento pelo método Ritveld a fim quantificar as fases presentes. O método calcula um difratograma que se aproxime do difratograma experimental a partir de funções matemáticas, de parâmetros da estrutura cristalina e de informações sobre as características físicas da amostra e do equipamento utilizado. Para o refinamento foi utilizado o software GSAS/EXPGUI, arquivos .cif obtidos do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e arquivo .prm com as informações instrumentais cedido pelo laboratório onde as análises foram realizadas.

Os códigos de identificação das fichas ICSD utilizadas neste trabalho são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Fichas ICSD utilizadas neste trabalho

Fase	ICSD
Martensita (CCC)	64795
Austenita (CFC)	44862
Fe <sub>2</sub> Mo	632626
Fe <sub>2</sub> Ti	107646
Ni <sub>3</sub> Mo	105046
Ni <sub>3</sub> Ti	30216
Fe <sub>7</sub> Mo <sub>6</sub>	632622
Kamiokita (Fe <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	61069
Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	31156
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	24004

FONTE: a autora.

### 3.3.8 Microdureza Vickers

As medidas de microdureza foram obtidas a fim avaliar a cinética de precipitação que ocorre durante o tratamento térmico de envelhecimento.

As amostras foram utilizadas na condição polida e atacada, visto que o ataque elimina a camada deformada durante o lixamento (que faz com que o material tenha ligeiro endurecimento por encruamento). Foram realizadas 10 indentações aleatórias ao longo da amostra (respeitando as distâncias em relação às bordas e entre indentações), durante 15s e com carga de 1 kg em microdurômetro Vickers Shimadzu HMV-2 Series do LabMicro do PMT da EPUSP.

### 3.3.9 Dilatometria

A técnica de dilatometria foi utilizada a fim de medir as temperaturas de início e término das transformações de fase como formação da austenita, martensita e dissolução dos precipitados.

Para esta análise foram utilizadas as amostras das ligas MS1, MS2C e MS3 na forma de cilindros na condição inicial solubilizada a 1000 °C. As amostras foram cortadas em IsoMet 2000 Buehler do CCTM do IPEN com comprimento de 10 mm, lixadas com o auxílio de uma furadeira (como suporte) até obter-se uma superfície lisa e secção circular com diâmetro de 4 mm e, por último, com o auxílio de um suporte, as faces foram lixadas a fim de ficarem paralelas.

Foi utilizado dilatômetro DIL 805 A/D do Laboratório de Transformações de Fases do PMT da EPUSP. As amostras foram aquecidas até 1200 °C com taxa de aquecimento de 1 °C/s

e mantidas no patamar por 10 min e depois resfriadas até a temperatura ambiente. A taxa de resfriamento foi de 1 °C/s até 400 °C e de 10 °C/s de 400 °C até a temperatura ambiente.

As curvas obtidas foram processadas utilizando o software Origin versão 2019. Em cada região de inversão, era gerada uma reta de ajuste linear (função *Linear Fit*) até se obter uma reta com correlação  $r^2$  o mais próximo de 1 e efetuava-se a leitura dos valores de temperatura (T em °C) e variação do comprimento em relação ao comprimento inicial ( $\Delta L/L_0$  em %).

### 3.3.10 Thermo-Calc

As simulações utilizando o software Thermo-Calc foi realizada com o objetivo de determinar as possíveis fases que se formam durante os tratamentos térmicos, assumindo condições de equilíbrio. Conforme já apresentado, como parte do processamento de ligas endurecíveis por precipitação, os aços maraging são resfriados rapidamente a fim de obter uma solução sólida metaestável. Embora o material estudado não esteja nas condições de equilíbrio, as análises do Thermo-Calc conseguem prover algumas informações pertinentes para o entendimento das transformações de fases desse material.

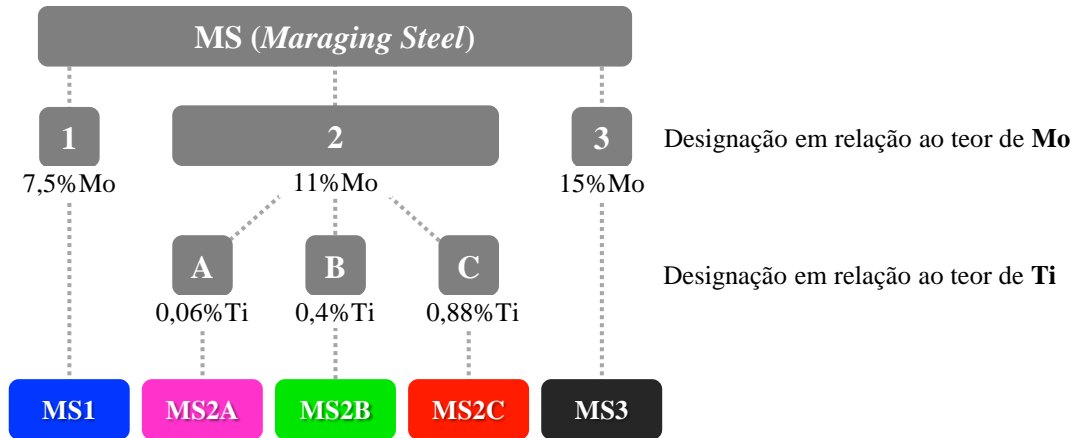
Foi utilizada para as análises as composições da Tabela 4 e a base de dados termodinâmicos TCFE8. As simulações foram realizadas no software Thermo-Calc cuja licença pertence ao Laboratório de Processos Metalúrgicos Materiais Avançados do IPT.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos com as diversas técnicas de caracterização utilizadas foram divididos e apresentados em quatro seções: a) Possíveis fases presentes no equilíbrio, b) Influência da temperatura de solubilização, c) Análise microestrutural após envelhecimento e a influência dos elementos de liga e d) Formação de austenita na superfície oxidada.

Os resultados a serem apresentados foram obtidos a partir de amostras de cinco composições aço maraging 13Ni (400), apresentadas na Tabela 4. As amostras foram denominadas de acordo com o teor de molibdênio e titânio, conforme ilustrado na Figura 35. Além das composições, foram realizados tratamentos térmicos gerando diferentes condições: solubilizada/não-envelhecida (a 900 °C, 1000 °C e 1200 °C por 1 h) e envelhecida (480 °C por 3 h e 6 h). A fim de facilitar a leitura, ao longo do texto foram apresentadas as informações sobre composição/amostra e condição juntamente com os resultados. Para cada composição também foi associada uma cor (conforme Figura 35).

Figura 35 – Ilustração explicativa sobre a nomenclatura das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3



FONTE: a autora.

No decorrer deste trabalho de doutorado foi observado que a variação do teor de molibdênio (7,5–15%) tinha maior influência na microestrutura e transformações de fases dos aços maraging do que a variação do teor de titânio (0,06–0,88%), conforme será abordado nos capítulos a seguir. Devido a isso, alguns experimentos foram direcionados às amostras MS1, MS2C e MS3.

#### 4.1 POSSÍVEIS FASES PRESENTES NO EQUILÍBRIO

A Figura 36 apresenta a fração volumétrica das possíveis fases presentes no equilíbrio obtidas por simulação utilizando o software Thermo-Calc e a base de dados TCFE8. Embora as simulações por Thermo-Calc considerem as fases presentes em uma situação de equilíbrio e o material aqui estudado esteja em uma condição metaestável, as simulações auxiliam no entendimento das possíveis fases formadas. No ANEXO A encontram-se também disponíveis os diagramas de fases binários no equilíbrio Fe-Ni, Fe-Ti, Ni-Ti e Mo-Ni.

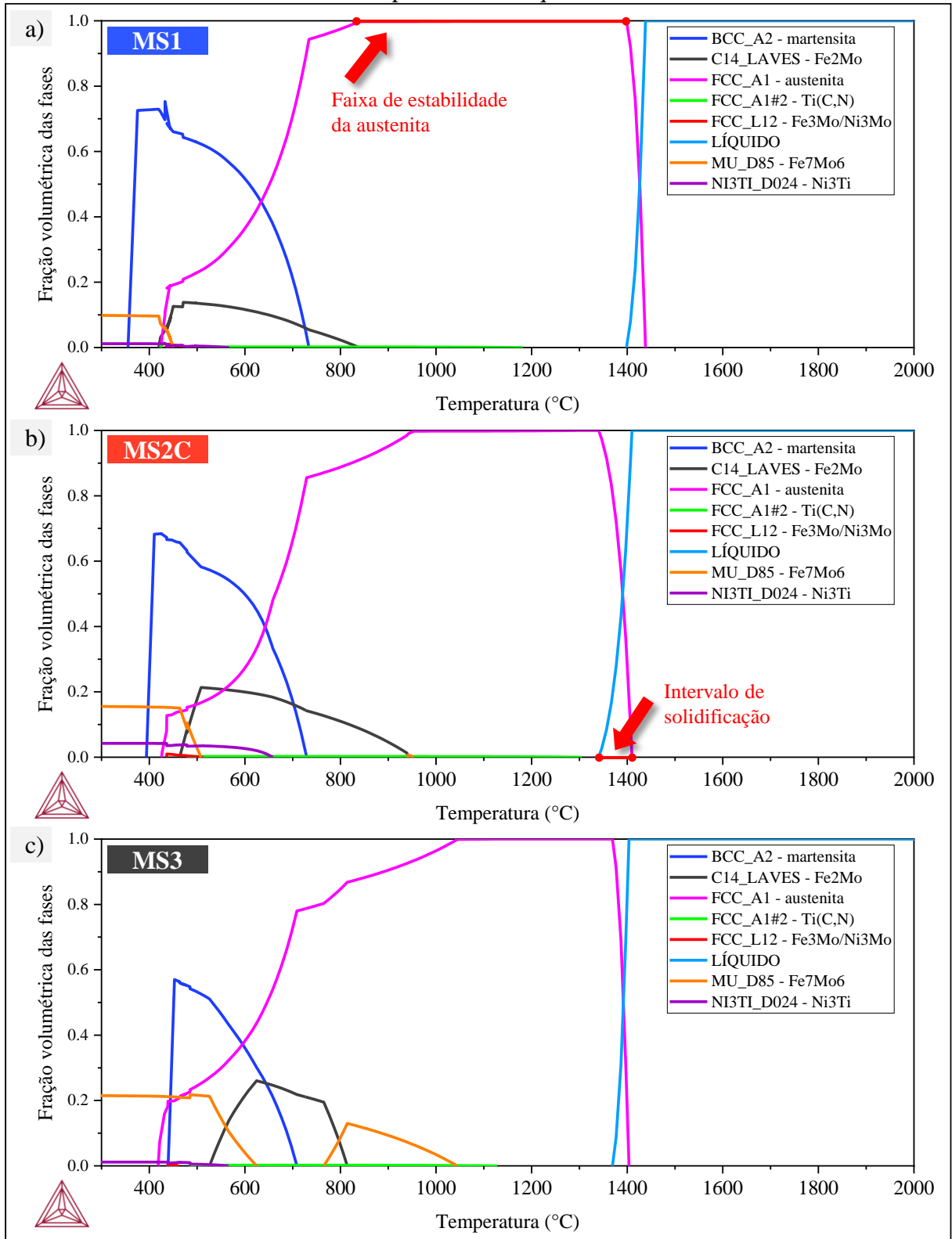
De acordo com as curvas, a fase  $\mu\text{-Fe}_7\text{Mo}_6$  (curva em laranja) se decompõe na fase Laves  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  (curva em preto). É possível observar que conforme a fração volumétrica de  $\mu\text{-Fe}_7\text{Mo}_6$  começa a diminuir, a fração volumétrica de  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  começa a aumentar com a mesma taxa. Entretanto, a maior parte da literatura sugere que, na condição metaestável, ambas as fases,  $\mu\text{-Fe}_7\text{Mo}_6$  e  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  se formam a partir de precipitados  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  e  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ . [9, 16, 60, 79] As curvas indicam também que quanto maior o teor de molibdênio, maior a temperatura de formação da fase de Laves. Nas composições MS1, MS2C e MS3, a fase  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  se forma por volta de 420 °C, 465 °C e 525 °C, respectivamente.

Em relação à fase  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , a composição MS2C, contendo 11% massa de molibdênio e 0,88% massa de titânio, foi a que indicou maior fração volumétrica dessa fase. Além disso, a curva indica que com um teor de titânio dessa ordem, a fase  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  está presente até temperaturas de aproximadamente 650 °C.

As composições apresentaram uma grande faixa de estabilidade de austenita, MS1, MS2C e MS3 apresentaram, respectivamente, intervalos de 570 °C, 390 °C e 325 °C. Essa estabilidade em uma ampla faixa de temperatura é muito favorável pois esses aços maraging são comumente conformados a quente em temperaturas na faixa de 1000–1300 °C. [24]

Comparando as curvas da fase líquida (em azul claro) das composições MS1 e MS2C, as temperaturas de início da transformação foram 1395 °C e 1338 °C, respectivamente, ou seja, para a composição com maior teor de molibdênio a transformação ocorre em temperaturas mais baixas. No entanto, o comportamento não se mantém para a composição MS3, cuja temperatura de início da fase líquida é 1364 °C. Além disso, a composição MS2C foi a que apresentou maior intervalo de solidificação, o que pode causar maior segregação durante a solidificação. [118, 119] A menor temperatura *liquidus* e o maior intervalo de solidificação da composição MS2C podem estar associados ao maior teor de titânio, uma vez que o molibdênio parece não ter influência marcante nestes fatores.

Figura 36 – Diagramas de simulação por Thermo-Calc da fração volumétrica das possíveis fases presentes no equilíbrio



FONTE: a autora.

Foram simuladas também as fases “BCC\_B2-FeC” e “MC6\_E93” referentes à carbonetos que costumam se formar em aços. No entanto, devido ao baixo teor de carbono do

material estudado (menor que 0,024% massa, vide Tabela 4), essas fases foram omitidas nos diagramas da Figura 36. Os gráficos contendo todas as fases estão no APÊNDICE A.

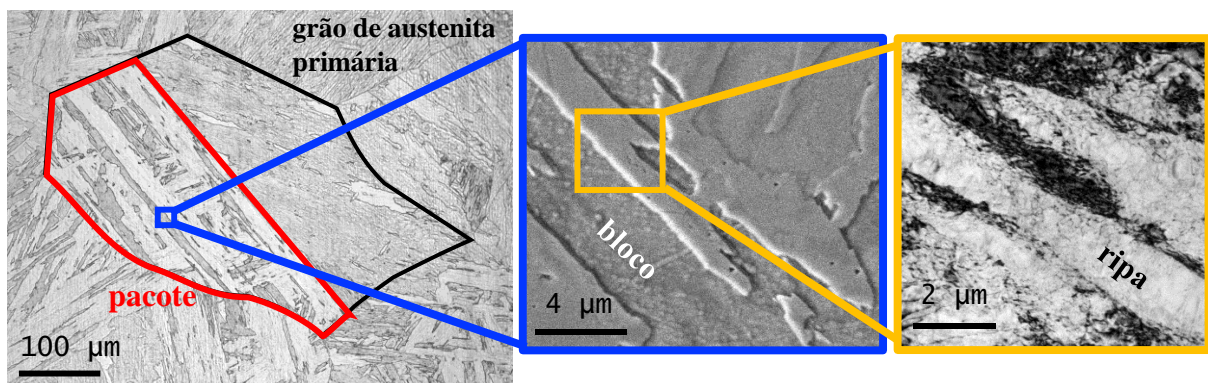
#### 4.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SOLUBILIZAÇÃO

Conforme apresentado anteriormente, os tratamentos térmicos são etapas cruciais no controle da microestrutura e propriedades dos aços maraging. A solubilização tem grande importância, pois, quanto mais soluto estiver em solução sólida maior será a força motriz para precipitação durante o envelhecimento.

Para as demais classes de aços maraging, contendo 18% de níquel, a temperatura de solubilização é bem definida e costuma ser 820 °C. Para aços maraging 13Ni, a literatura tem indicado que é necessário temperatura ou tempo ligeiramente superior. Nos últimos anos foram realizadas solubilizações com temperatura variando de 815 °C a 1250 °C e tempos de 1 h a 3,5 h (sendo 1 h o mais comum). [4, 6, 10, 91, 120] Devido ao fato do maraging 13Ni (400) não ser uma liga amplamente comercializada, a maioria dos trabalhos fabricam suas próprias ligas e amostras e, devido a isso, há uma variedade de composições, processamentos, e, conseqüentemente, temperaturas e tempos de solubilização.

A microestrutura inicial mais adequada para aços maraging apresenta morfologia característica da microestrutura martensítica de aços com baixo teor de carbono que consiste em: grão de austenita primária recristalizada, pacote, bloco e ripa (Figura 7). A Figura 37 identifica cada uma dessas estruturas em imagens de MO, MEV e MET, onde é possível entender a ordem de dimensão ou tamanho entre elas.

Figura 37 – Imagens mostrando as morfologias de grão, pacote, bloco e ripa características da microestrutura martensítica inicial



FONTE: a autora.

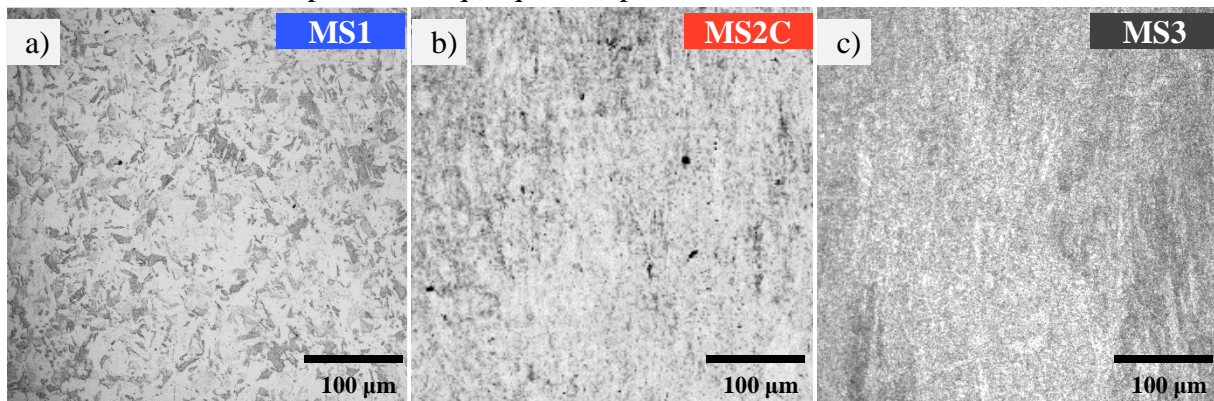


Esse capítulo aborda a influência da temperatura de solubilização nas cinco ligas aqui estudadas. Foram realizadas solubilizações a 900 °C, 1000 °C e 1200 °C por 1 h a fim de obter-se a microestrutura inicial mais adequada para a etapa de envelhecimento.

#### 4.2.1 Caracterização microestrutural do material solubilizado a 900 °C

A Figura 38 apresenta as imagens de MO das amostras MS1, MS2C e MS3 solubilizadas a 900 °C (também denominadas neste trabalho como “não-envelhecidas”). Com auxílio dessas imagens, é possível ter uma visão geral da microestrutura das ligas. A amostra MS1 (Figura 38.a), que contém menor teor de molibdênio (7,5%Mo), apresentou microestrutura martensítica similar à morfologia de pacotes (da ordem de 26–60 µm), no entanto, não é possível visualizar os contornos de grão da austenita primária. As amostras MS2C e MS3 apresentaram microestrutura não muito bem definida e diferente da microestrutura típica destes aços.

Figura 38 – Imagem de MO das amostras a) MS1, b) MS2C e c) MS3 solubilizadas a 900 °C por 1h. Ataque químico por imersão em Vilella



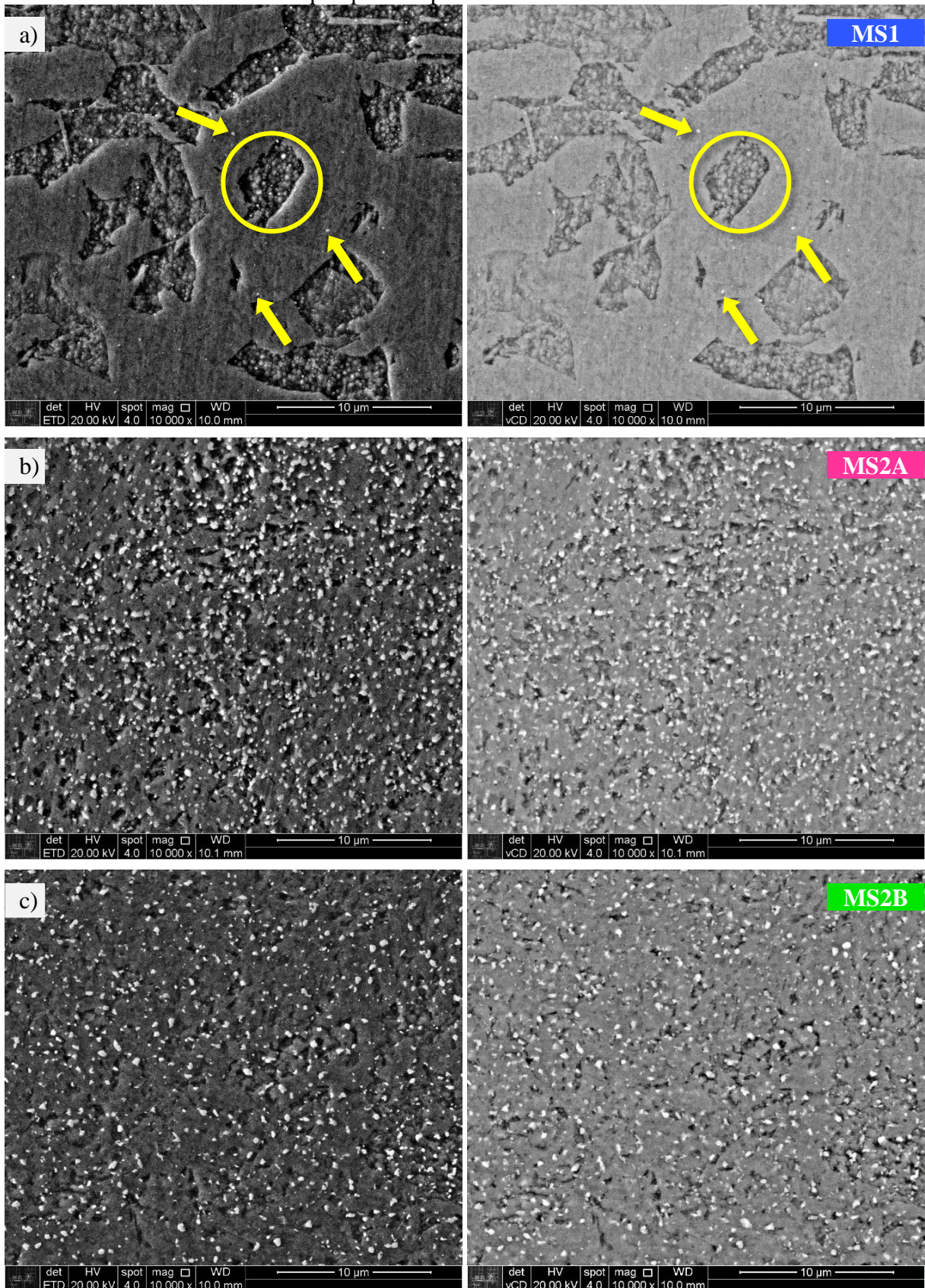
FONTE: a autora.

A amostra MS1 tem microestrutura martensítica com morfologia de pacotes e blocos. As amostras MS2C e MS3 apresentaram microestrutura diferente da microestrutura típica destes aços.

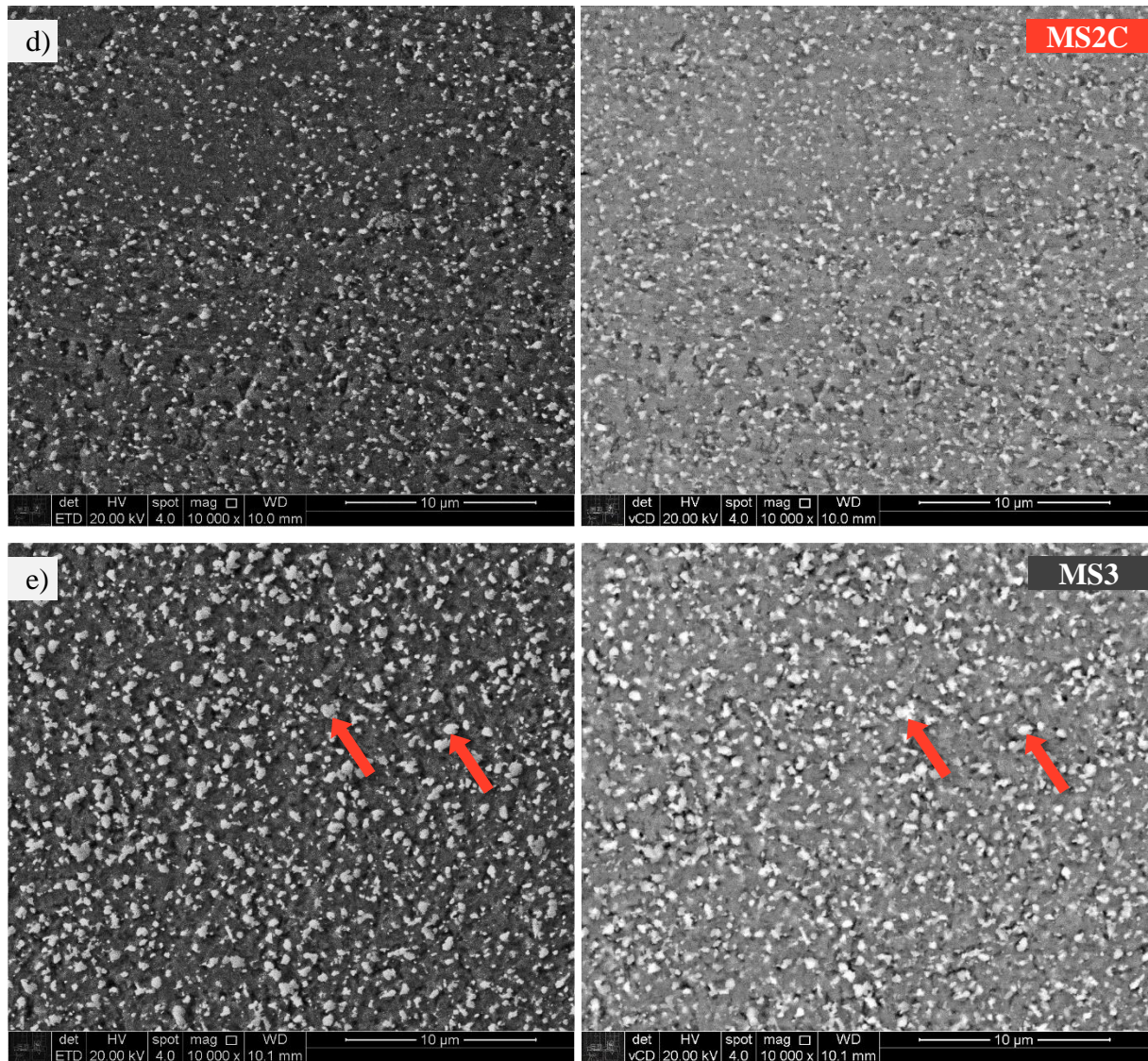
A Figura 39 apresenta as imagens de MEV (elétrons secundários e retroespalhados) das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 900 °C. A amostra MS1 (Figura 39.a), embora apresentasse microestrutura com morfologia semelhante a pacotes de martensita, continha regiões com pequenas partículas (destacadas pelos círculos em amarelo) e não apresentou morfologia de blocos. Observando essas regiões na imagem de MEV por elétrons retroespalhados não houve contraste que indicasse a presença de outra fase. Nas análises por EDS (Figura 40), essas regiões indicaram a mesma composição da matriz.



Figura 39 – Imagem de MEV das amostras a) MS1, b) MS2A, c) MS2B, d) MS2C e e) MS3 solubilizadas a 900 °C por 1h. Elétrons secundários (esquerda) e retroespalhados (direita), ataque químico por imersão em Vilella







FONTE: a autora.

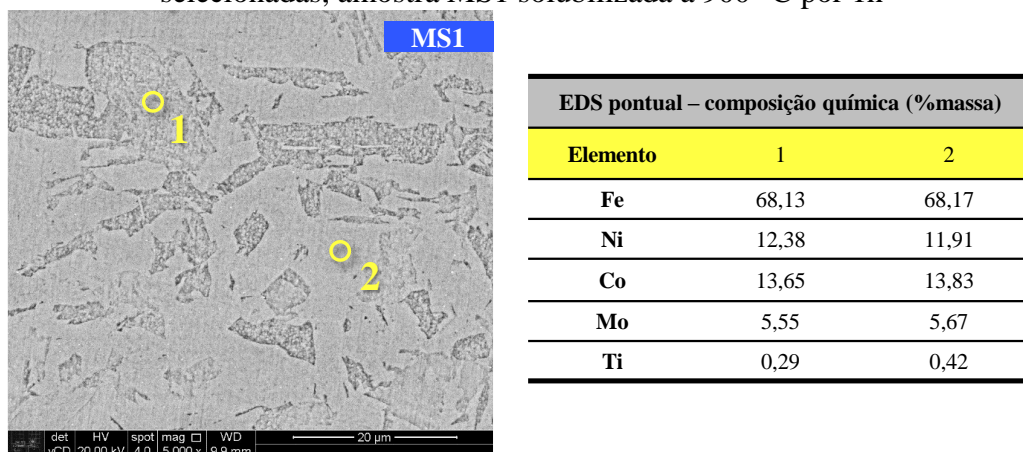
A amostra MS1, com menor teor de molibdênio, apresentou morfologia martensítica contendo regiões com topografia diferente da matriz (identificadas pelos círculos em amarelo) e alguns precipitados menores não dissolvidos durante a solubilização (setas em amarelo). As amostras MS2A, MS2B e MS2C têm microestrutura similares entre si, com precipitados. A amostra MS3, com maior teor de molibdênio, tem microestrutura similar às amostras MS2A, MS2B e MS2C, porém, com precipitados aparentemente maiores (setas em vermelho).

As amostras MS2A, MS2B, MS2C e MS3 não apresentaram morfologia martensítica e continham grande quantidade de precipitados que não foram dissolvidos durante a solubilização. Estes precipitados estão dispersos por toda a matriz e podem ser visualizados nas imagens de MEV, pequenas partículas arredondadas em cinza claro (indicados com as setas vermelhas na Figura 39.e), aparecem tanto nas imagens de elétrons secundários quanto de retroespalhados. A amostra MS1 embora já tenha apresentado formação de pacotes na solubilização a 900 °C, também apresentou alguns precipitados bem menores e em menor quantidade do que as demais amostras (indicados com as setas amarelas na Figura 39.a). Essas microestruturas sugerem que, a presença dos precipitados, além de diminuir o teor de

molibdênio em solução sólida na matriz, também impede a formação da morfologia característica de pacotes, blocos e ripas.

É importante salientar que os precipitados visualizados na Figura 39 (b, c, d, e) não são os precipitados responsáveis pelo endurecimento dos aços maraging. Os precipitados responsáveis pelo endurecimento por precipitação (“*precipitation hardening*”) em aços maraging são coerentes ou semi-coerentes com a matriz, têm dimensões da ordem de nanômetros e são do tipo  $Ni_3(Ti,Mo)$  e/ou  $(Fe)_2(Mo,Ti)$ . [9, 60, 79] Por outro lado, os precipitados discutidos neste capítulo são oriundos do processamento das amostras (formados provavelmente durante o resfriamento) e que não foram completamente dissolvidos durante a solubilização, são incoerentes com a matriz e têm dimensões da ordem de micrometros.

Figura 40 – Imagem de MEV com elétrons retroespalhados e EDS pontual em regiões selecionadas, amostra MS1 solubilizada a 900 °C por 1h



FONTE: a autora.

Os círculos (em amarelo) representam regiões (1 e 2) cuja composição química é apresentada na tabela à direita. Ambas as regiões têm composições similares entre si.

A Tabela 7 apresenta as composições químicas obtida por microanálise EDS das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 900 °C. Diante das limitações da técnica, que é uma análise semiquantitativa, os valores são muito próximos da composição das ligas (obtida por análise química), apresentadas na Tabela 4. Apenas o elemento molibdênio apresenta teor mais abaixo, no entanto, isso é um comportamento esperado nessa técnica, pois, para o molibdênio é detectado apenas os raios X característicos da camada L (menos energética do que a camada K), enquanto que para os demais elementos detecta-se raios X característicos das camadas K e L. Comparando as quantificações por EDS com a análise química para todas as amostras na condição solubilizada, foi possível obter um fator de correção para o molibdênio, de 1,30. Ou seja, para o elemento molibdênio, o valor de % em massa real é cerca de 30% maior do que o valor de % em massa medido pelo EDS.

Tabela 7 – Composição química (%massa) obtida por EDS geral em área de 60 x 60 µm das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 900 °C por 1h

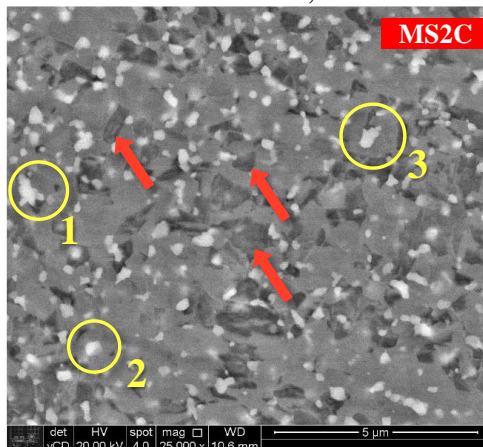
Amostra	MS1	MS2A	MS2B	MS2C	MS3
Fe	68,5 ± 0,2	64,8 ± 0,2	64,5 ± 0,3	64,3 ± 0,5	60,7 ± 0,1
Ni	12,1 ± 0,2	12,0 ± 0,1	12,6 ± 0,1	12,3 ± 0,3	12,5 ± 0,3
Co	13,5 ± 0,2	14,2 ± 0,3	13,8 ± 0,3	13,70 ± 0,04	14,0 ± 0,2
Mo	5,5 ± 0,1	8,8 ± 0,4	8,5 ± 0,2	8,80 ± 0,08	12,4 ± 0,1
Ti	0,41 ± 0,07	0,24 ± 0,05	0,5 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,37 ± 0,03

FONTE: a autora.

Os valores obtidos por EDS estão de acordo com a composição química da liga e com a limitação da técnica. O teor de molibdênio é inferior devido à técnica utilizar para este elemento apenas raios X característicos da camada L enquanto para os demais elementos utiliza das camadas K e L.

A Figura 41 apresenta os resultados de EDS pontual de três precipitados (círculos em amarelo) da amostra MS2C e suas respectivas composições em % em massa. Foi observado que os precipitados em cinza claro dispersos na matriz das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3, assim como os apresentados na Figura 41, são ricos em molibdênio, uma vez que apresentam a quantificação do elemento entre 14–19 % que é significativamente superior à quantificação do elemento na matriz (8,8 % – vide Tabela 7). Realizou-se também EDS pontual em algumas regiões de contraste cinza escuro (Figura 41, setas em vermelho) e obteve-se composição igual à composição da matriz (Tabela 7), indicando que o contraste é apenas devido a uma morfologia da matriz e que podem ser a formação de pequenos pacotes de martensita.

Figura 41 – Imagem de MEV com elétrons retroespalhados e EDS pontual em regiões selecionadas, amostra MS2C solubilizada a 900 °C por 1h



EDS pontual – composição química (%massa)			
Elemento	1	2	3
Fe	59,05	60,73	60,84
Ni	9,60	10,70	10,87
Co	12,08	13,09	12,55
Mo	18,52	14,86	15,03
Si	0,74	0,63	0,70

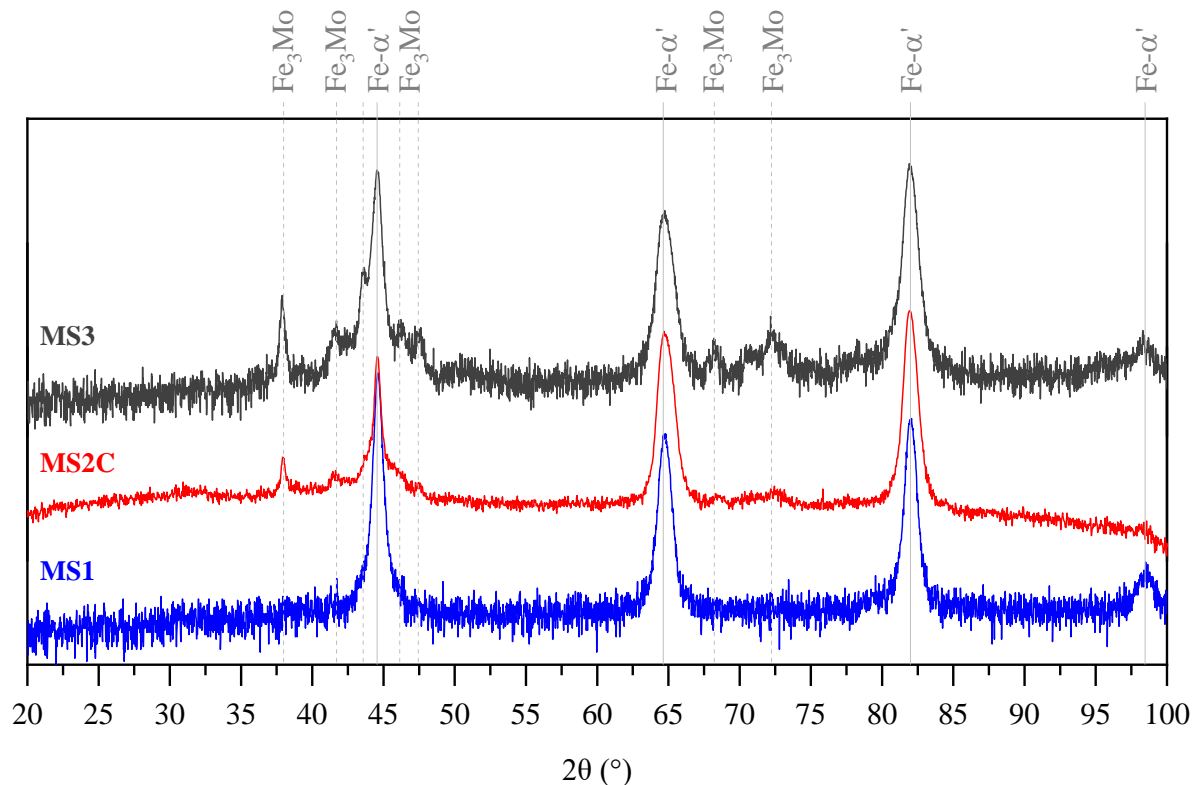
FONTE: a autora.

Os círculos (em amarelo) representam precipitados ricos em molibdênio com a composição química respectiva ao ponto 1, ponto 2 e ponto 3 apresentada na tabela à direita. As setas (em vermelho) indicam regiões de contraste mais escuro cujo EDS pontual indicou mesma composição do EDS geral da matriz.



A Figura 42 apresenta os difratogramas das amostras MS1, MS2C e MS3 solubilizadas a 900 °C por 1h. Os três difratogramas apresentaram picos referentes à fase da matriz – Fe- $\alpha'$ , martensita (estrutura CCC) – indicados na Figura 42 por linhas contínuas. Os picos referentes aos planos (111) têm  $2\theta \sim 44,5^\circ$ ; planos (200) têm  $2\theta \sim 64,5^\circ$ ; planos (211) têm  $2\theta \sim 82^\circ$  e aos planos (220) têm  $2\theta \sim 99^\circ$ . Os difratogramas das amostras MS2C e MS3 apresentaram também picos referentes a uma segunda fase formada por esses precipitados, cujos picos coincidem com a fase Fe<sub>3</sub>Mo (indicados por linhas pontilhadas). O difratograma da amostra MS1 não apresentou picos dessa segunda fase, no entanto, os precipitados eram pequenos e em pouca quantidade para gerarem picos intensos o suficiente para serem visualizados no difratograma.

Figura 42 – Difratogramas de raios X com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) das amostras MS1, MS2C e MS3 solubilizadas a 900 °C por 1h



FONTE: a autora.

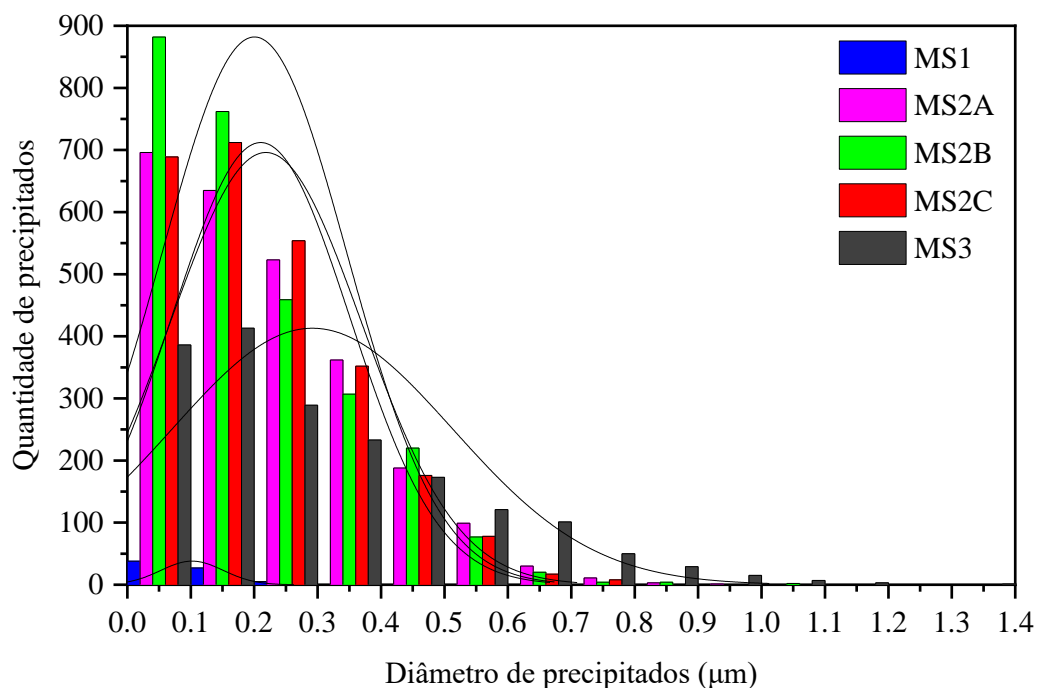
Os precipitados das amostras MS2C e MS3 são do tipo Fe<sub>3</sub>Mo. A amostra MS1 apresentou picos apenas a fase da matriz (martensita).

A Figura 43 e a Tabela 8 apresentam informações sobre o diâmetro médio dos precipitados das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 900 °C por 1h, calculadas à partir das imagens de MEV com elétrons retroespalhados da Figura 39. Em relação às demais amostras, a amostra MS1 (7,5%Mo) apresentou precipitados pequenos (diâmetro médio de 0,10  $\mu\text{m}$ ) e em pouca quantidade (0,10%). As amostras MS2A, MS2B e MS2C

(11%Mo) apresentaram 18–19% de precipitados com diâmetro de 0,20–0,22  $\mu\text{m}$ . A amostra MS3 (15%Mo), apresentou 26% de precipitados com diâmetro médio de 0,29  $\mu\text{m}$ . Isso indica que a porcentagem de molibdênio na composição da liga influencia na dissolução dos precipitados  $\text{Fe}_3\text{Mo}$ , quanto mais molibdênio maior a temperatura ou o tempo requeridos.

Comparando as imagens de MEV das amostras MS2A, MS2B e MS2C (Figura 39.b.c.d) as microestruturas são muito semelhantes. Analisando conjuntamente as curvas de distribuição de diâmetro de precipitados (Figura 43) e os dados da Tabela 8, é possível confirmar quantitativamente que as microestruturas são similares. As amostras apresentaram valores de diâmetro médio, densidade e fração volumétrica muito próximos entre si. A distribuição de diâmetro de precipitados mostrou curvas com mesmo formato, no entanto, a curva da amostra MS2B apresentou maiores quantidades de precipitados pequenos (com diâmetro até 0,1  $\mu\text{m}$ ). Enquanto as amostras MS2A e MS2C tiveram cerca de 700 precipitados deste tamanho, a amostra MS2B teve cerca de 875 precipitados. O que diferencia principalmente as amostras MS2A, MS2B e MS2C é o teor de titânio (crescente de MS2A para MS2C), as três têm 11% de molibdênio.

Figura 43 – Distribuição de diâmetro de precipitados nas amostras MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 900 °C por 1h



FONTE: a autora.

Amostras MS2A, MS2B E MS2C tem distribuição similar entre si. Amostra MS3 tem precipitados maiores do que as demais.

Tabela 8 – Quantificação de precipitados obtida por estereologia quantitativa em áreas de 30 x 25  $\mu\text{m}$  das amostras MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 900  $^{\circ}\text{C}$  por 1h

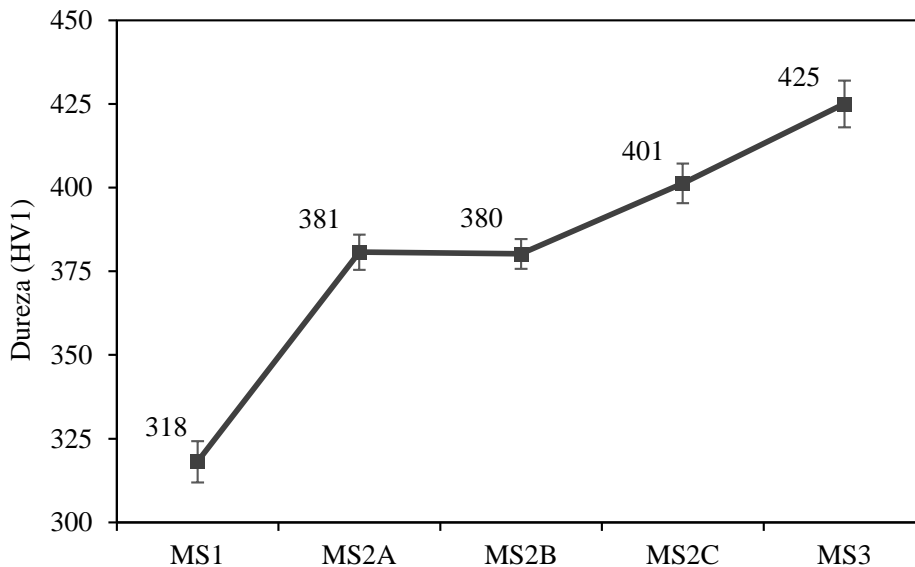
Amostra	MS1	MS2A	MS2B	MS2C	MS3
Diâmetro médio de precipitados ( $\mu\text{m}$ )	0,10 $\pm$ 0,05	0,22 $\pm$ 0,2	0,20 $\pm$ 0,1	0,21 $\pm$ 0,1	0,29 $\pm$ 0,2
Quantidade de precipitados	70	2548	2737	2586	1821
Densidade (precipitados/ $\mu\text{m}^2$ )	0,10	3,46	3,72	3,51	2,47
Fração volumétrica	0,10%	19%	18%	18%	26%

FONTE: a autora.

A amostra MS1 tem precipitados menores e em menor quantidade. Amostras MS2A, MS2B e MS2C têm grandezas com valores similares entre si e amostra MS3 tem precipitados maiores.

A Figura 44 apresenta os valores de dureza das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 900  $^{\circ}\text{C}$  por 1h. Os valores de dureza foram crescentes de MS1, para MS2X e MS3 conforme aumento do teor de molibdênio. No entanto, esse aumento da dureza ocorreu mais devido à presença dos precipitados micrométricos do que ao teor de molibdênio. A presença desses precipitados micrométricos não dissolvidos aumentam a dureza pelo mecanismo de endurecimento por dispersão. A amostra MS2C tem dureza um pouco superior à das amostras MS2A e MS2B, apesar das demais análises indicarem microestrutura similar entre si.

Figura 44 – Dureza das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 900  $^{\circ}\text{C}$  por 1h



FONTE: a autora.

Amostras MS2A, MS2B e MS2C com valores próximos. Amostra MS1, com menor teor de molibdênio e com precipitados  $\text{Fe}_3\text{Mo}$  menores e em menor quantidade tem o menor valor de dureza. Amostra MS3, com maior teor de molibdênio, tem maior valor de dureza.

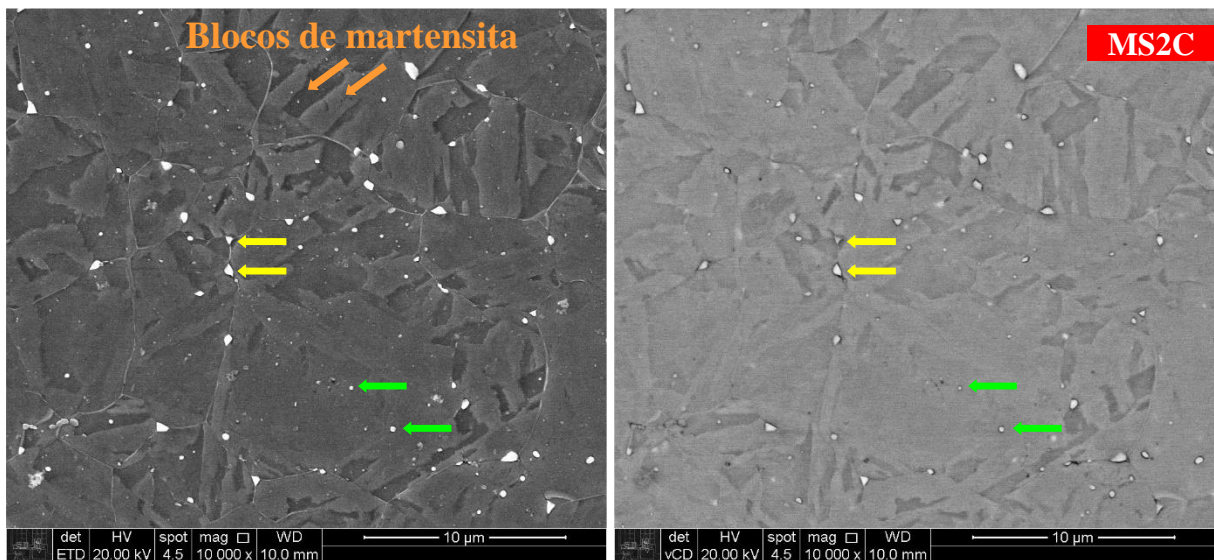


É oportuno salientar que, conforme mencionado anteriormente no item “2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA”, amostras com maiores valores de dureza apresentam menor tenacidade. Apesar da amostra MS3 apresentar dureza elevada, durante manipulação (flexão em uma morsa) desta amostra no laboratório, notou-se fratura frágil, indicando baixa tenacidade.

#### 4.2.2 Caracterização microestrutural do material solubilizado a 1000 °C

A Figura 45 apresenta imagens de MEV (elétrons secundários e retroespalhados) da amostra MS2C solubilizada a 1000 °C. A amostra apresentou microestrutura martensítica, com morfologia característica de pacotes e blocos de martensita (setas em laranja). Os grãos de austenita primária são da ordem de 5–10 µm. A amostra ainda apresentou precipitados micrométricos não dissolvidos. Os precipitados distribuídos no interior dos grãos (por exemplo os precipitados indicados pelas setas em verde) são menores (~ 0,1 µm) e nos contornos de grão (setas em amarelo) são ligeiramente maiores (~ 0,5 µm). O diâmetro médio calculado foi de  $0,17 \pm 0,1 \mu\text{m}$ .

Figura 45 – Imagem de MEV da amostra MS2C solubilizada a 1000 °C por 1h. Elétrons secundários (esquerda) e retroespalhados (direita), ataque eletrolítico em ácido perclórico 20%

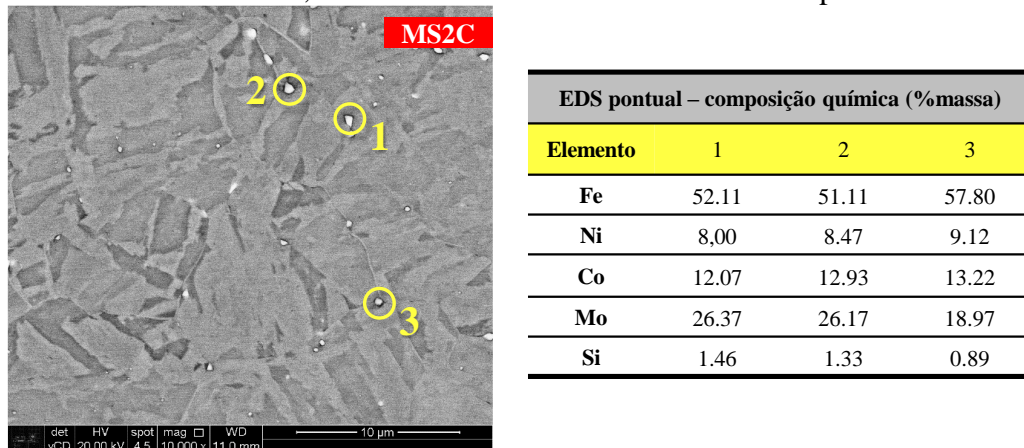


FONTE: a autora.

Amostra MS2C com morfologia martensítica de pacotes e blocos (setas em laranja). Contém também precipitados não dissolvidos da ordem de 0,1 (setas em verde) e 0,5 µm (setas em amarelo).

A Figura 46 apresenta o EDS pontual de três precipitados (círculos em amarelo) da amostra MS2C e suas respectivas composições em % massa. Novamente, o EDS indicou que os precipitados são ricos em Mo.

Figura 46 – Imagem de MEV com elétrons retroespalhados e EDS pontual em regiões selecionadas, amostra MS2C solubilizada a 1000 °C por 1h



FONTE: a autora.

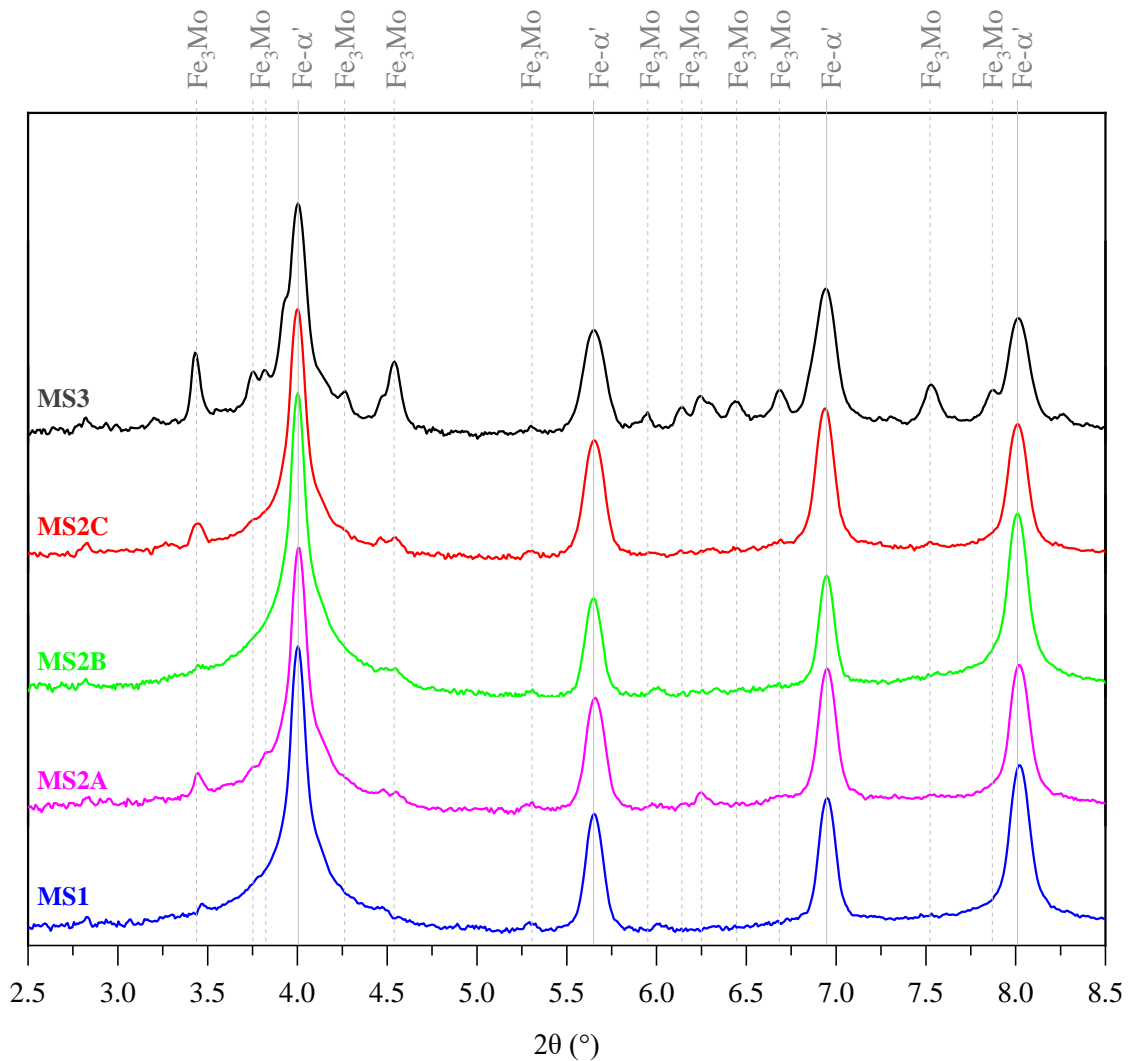
Os círculos (em amarelo) representam precipitados ricos em molibdênio com a composição química respectiva ao ponto 1, ponto 2 e ponto 3 apresentada na tabela à direita.

A Figura 47 apresenta os difratogramas das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 1000 °C por 1h. Todas as amostras apresentaram difratogramas com picos referentes à fase da matriz – Fe- $\alpha'$ , martensita (estrutura CCC) (indicados na Figura 47 por linhas contínuas). Os picos referentes aos planos (111) têm  $2\theta \sim 4^\circ$ ; planos (200) têm  $2\theta \sim 5,7^\circ$ ; planos (211) têm  $2\theta \sim 6,9^\circ$  e planos (220) têm  $2\theta \sim 8,1^\circ$ . Todas apresentaram também picos referentes à segunda fase (precipitados). Devido ao tipo de radiação utilizada, os difratogramas exibiram picos mais intensos, com menor ruído e background menos intenso. Isso possibilitou a visualização de mais picos de segunda fase e uma indicação mais precisa de que os precipitados são do tipo Fe<sub>3</sub>Mo.

Foi realizada também cálculo estequiométrico nas quantificações de %atômica das análises de EDS pontual (regiões da Figura 41 e Figura 46). Para relação Fe:Mo foram obtidas proporções de 3:1, 3:1, 5:1, 5:1, 7:1 e 7:1. Essas proporções reforçam que a fase dos precipitados é Fe<sub>3</sub>Mo, pois, mesmo proporções como 5:1 e 7:1 são coerentes uma vez que o sinal pode ter sido captado também de uma parte da matriz e o EDS da matriz é mais rico em Fe.

A detecção de picos referentes aos precipitados Fe<sub>3</sub>Mo em amostras solubilizadas a 1000 °C indica que, conforme visualizado na Figura 45, essa temperatura ainda não foi suficiente para dissolver os precipitados micrométricos, para todas as composições. Indica também que, conforme previsto, a amostra MS1 solubilizada a 900 °C continha pequenos precipitados não dissolvidos mesmo que, o difratograma obtido por DRX convencional e radiação CuK $\alpha$  (Figura 42), não tenha apresentado picos de segunda fase.

Figura 47 – Difratogramas de raios X com radiação síncrotron ( $\lambda = 0,142350 \text{ \AA}$ ) das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1h

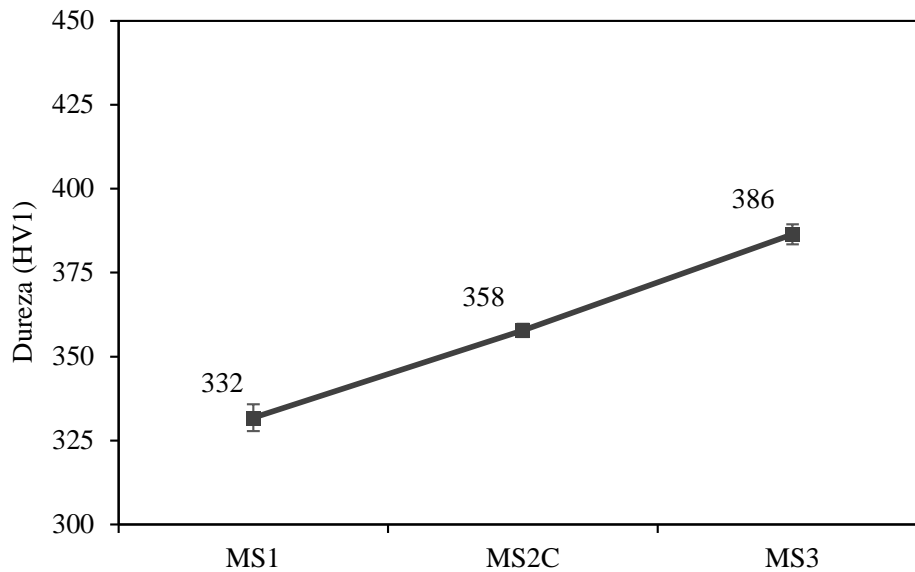


FONTE: a autora.

Os precipitados das amostras MS2A, MS2B, MS2C e MS3 são do tipo  $\text{Fe}_3\text{Mo}$ . A amostra MS1 apresentou picos apenas a fase da matriz (martensita).

A Figura 48 apresenta os valores de dureza das amostras MS1, MS2C e MS3 solubilizadas a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1h. Embora com valores próximos entre si (diferença entre os valores de dureza entre MS1 e MS3 foi de apenas 54 HV1), novamente, as amostras apresentaram dureza crescente (de MS1, para MS2C e para MS3). Esse comportamento crescente da dureza entre as amostras também é um indicativo da presença de precipitados  $\text{Fe}_3\text{Mo}$  não dissolvidos, que ainda estão contribuindo via endurecimento por dispersão.

Figura 48 – Dureza das amostras MS1, MS2C e MS3 solubilizadas a 1000 °C por 1h



FONTE: a autora.

Valores de dureza crescentes conforme aumento do teor de molibdênio nas amostras.

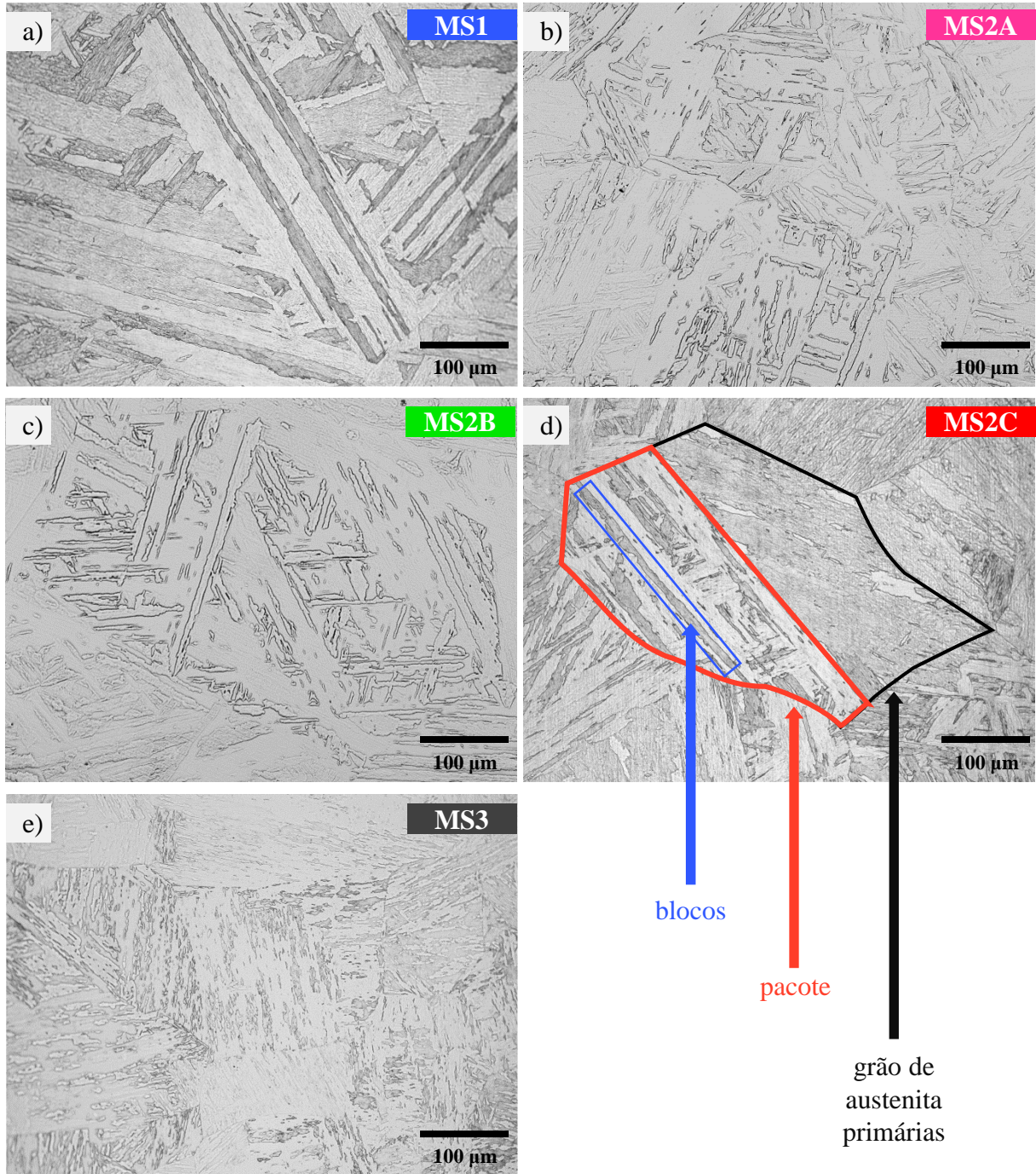
#### 4.2.3 Caracterização microestrutural do material solubilizado a 1200 °C

A Figura 49 apresenta as imagens de MO das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 1200 °C. Todas as amostras apresentaram microestrutura martensítica com morfologia de pacotes e blocos, conforme indicado pelas setas e legendas. Os grãos de austenita primária das amostras MS1, MS2X e MS3 apresentaram valores da ordem de 350–450  $\mu\text{m}$ , 250–350  $\mu\text{m}$  e 200–300  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Hornbogen e Rittner observaram microestrutura com grãos nestas mesmas dimensões em amostra submetidas ao mesmo tratamento térmico e indicaram rápido crescimento de grão a partir de 1000 °C. [4] Conforme apresentado no item "2.2.3 Endurecimento", o tamanho de grão de austenita primária não apresenta grande contribuição no endurecimento dos aços maraging. A maior contribuição é devido ao tamanho dos pacotes e ripas e estes têm baixa correlação com o tamanho de grão. A amostra MS3 (15%Mo) apresentou microestrutura um pouco diferente das demais: sem a presença de pacotes bem definidos e com blocos mais finos.

Em algumas regiões foi possível notar claramente o contraste claro/escuro entre blocos (por exemplo na Figura 49.a e Figura 49.d). Em outras regiões isso não foi tão distinguível, devido à diferença na inclinação dos contornos de blocos de acordo com o plano de observação. Notou-se também que os pacotes formados em um único grão de austenita primária variam significativamente em formato e tamanho, indicando um complexo arranjo tridimensional de pacotes dentro de um grão. [48]



Figura 49 – Imagem de MO das amostras a) MS1, b) MS2C e c) MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1h. Ataque químico por imersão em Vilella



FONTE: a autora.

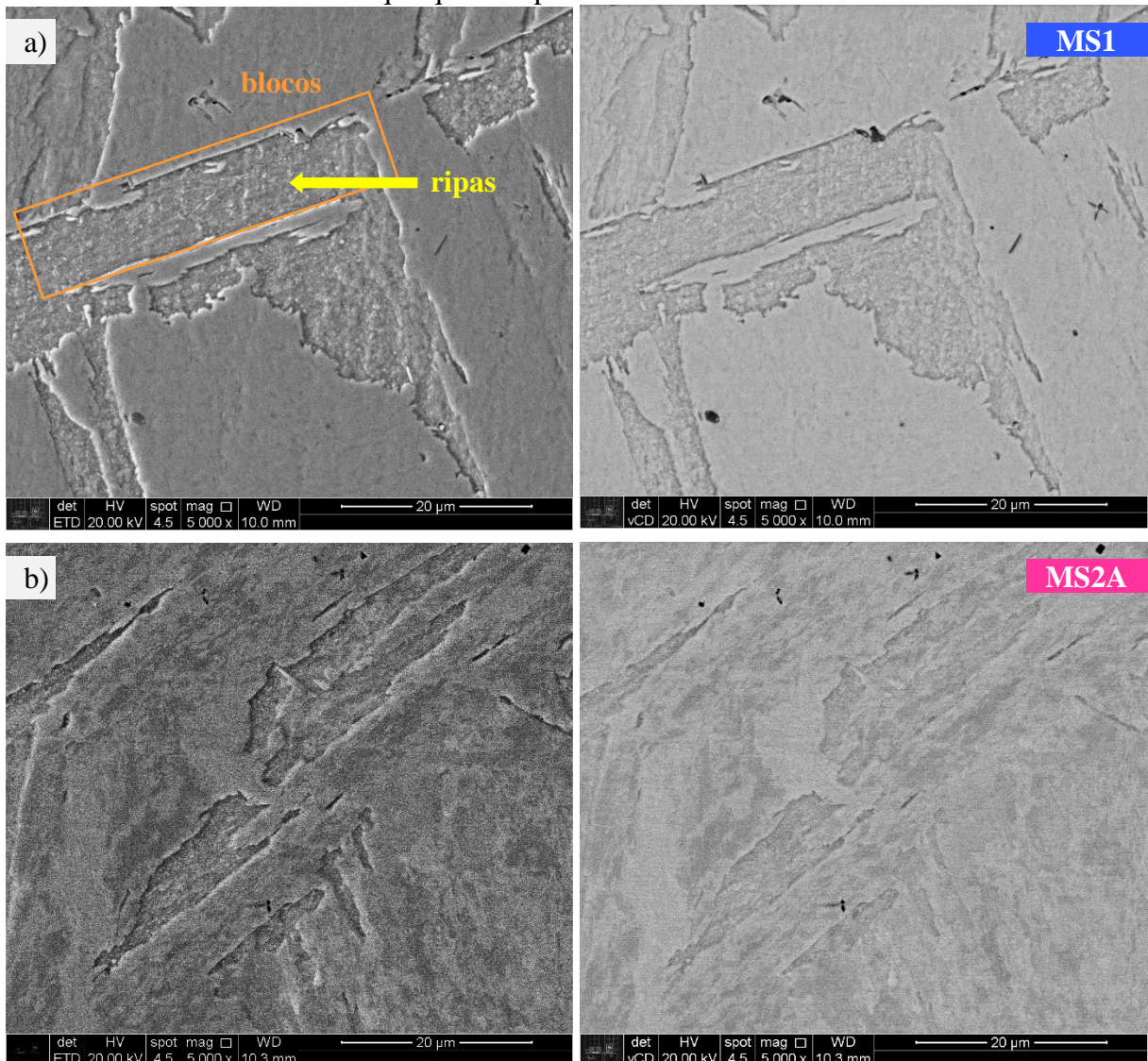
As amostras apresentaram microestrutura martensítica na forma de blocos e pacotes. Os grãos de austenita primária são crescentes de MS1, para MS2X e para MS3.

A Figura 50 apresenta as imagens de MEV (elétrons secundários e retroespalhados) para as amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 1200 °C. As amostras não apresentaram precipitados micrométricos, indicando que o tratamento térmico foi suficiente para dissolvê-los. Nessas imagens com aumentos maiores, foi possível observar, além das estruturas de pacotes e blocos, as ripas de martensita (a serem melhor visualizadas adiante nas

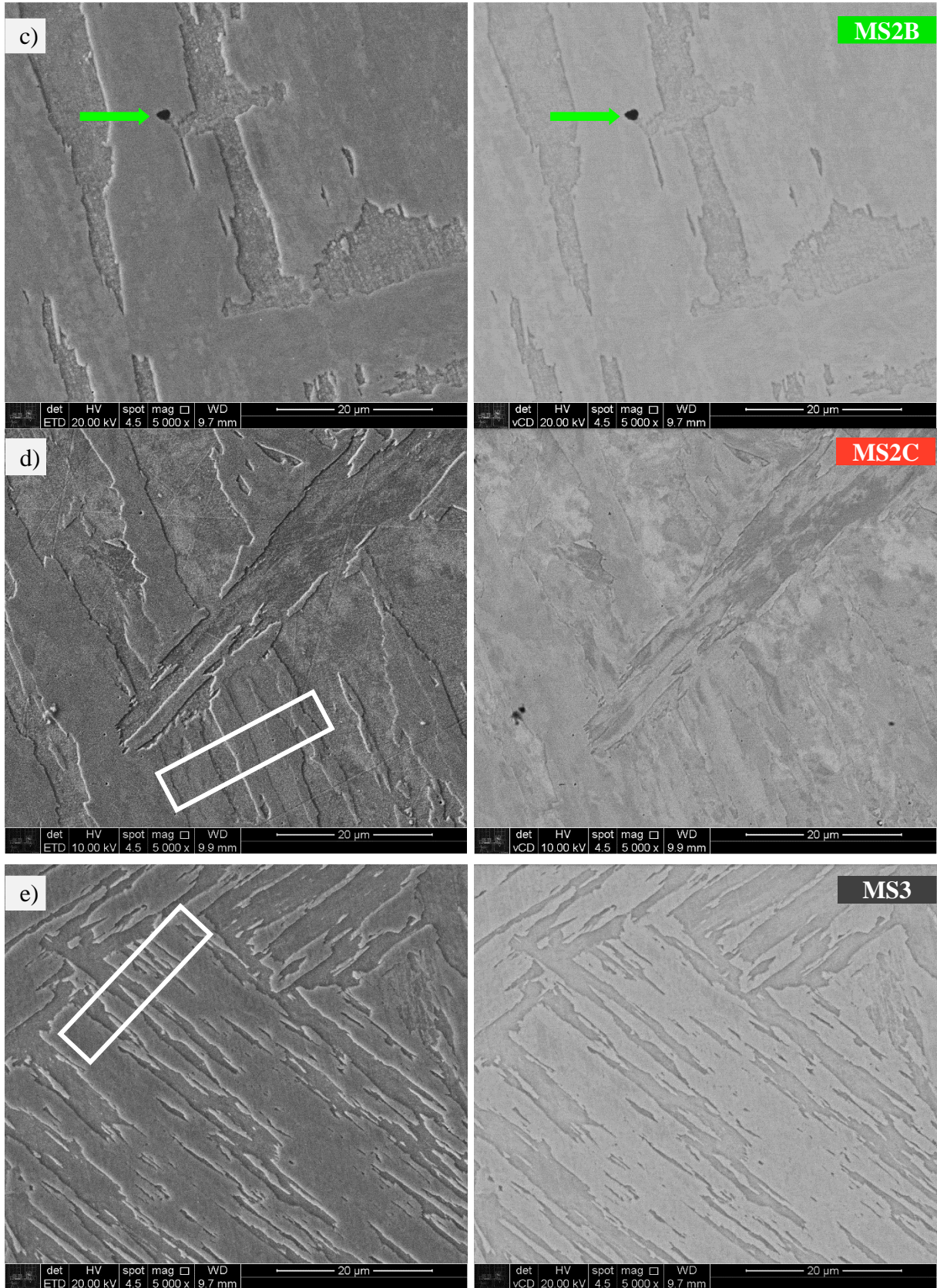


imagens de MET). Comparando as microestruturas das amostras MS1 e MS2X (MO e MEV conjuntamente), elas apresentaram microestrutura similar (composta por pacotes e blocos), porém com ordem de grandezas diferentes. No entanto, ao comparar as microestruturas das amostras MS1 e MS2X com a amostra MS3 o mesmo não acontece. Embora a amostra MS3 apresente grão de austenita menor, não apresenta as mesmas estruturas das demais amostras. Os pacotes aqui não são bem definidos, e os blocos são mais finos e mais segmentados. Comparando a Figura 50.d e Figura 50.e (retângulos em branco), os blocos mais finos da amostra MS2C apresentaram larguras de 1,5–3,1  $\mu\text{m}$ , enquanto da amostra MS3 apresentou 0,9–2,2  $\mu\text{m}$ .

Figura 50 – Imagem de MEV das amostras a) MS1, b) MS2A, c) MS2B, d) MS2C e e) MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1h. Elétrons secundários (esquerda) e retroespalhados (direita), ataque químico por imersão em Vilella







FONTE: a autora.

Amostras com microestrutura martensítica sem a presença de precipitados. Setas em verde indicam a presença de inclusões ricas em titânio. Retângulos em branco indicam os blocos mais finos da amostra MS3 quando comparado com a amostra MS2C.

Nas imagens de MEV foi possível visualizar também algumas inclusões, por exemplo a indicada na Figura 50.c pela seta em verde. As inclusões encontradas apresentaram contraste escuro (sugerindo a presença de elementos leves), geometria circular e dimensões da ordem de 1–2  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Ao longo das caracterizações por MO e MEV não foram encontradas quantidades significativas de inclusões. A análise de EDS pontual indicou que as inclusões como essa são ricas em titânio (56% massa) e contêm nitrogênio (8% massa) e carbono (8,2% massa), podendo ser do tipo TiN ou TiC segundo análise estequiométrica. É comum a formação de inclusões do tipo TiN, TiC e  $\text{Ti}_2(\text{S,C})$  em aços maraging durante o processamento. Elas agem como locais de iniciação de trincas e por isso é tão importante que ocorra a dissolução durante a solubilização, diminuindo a quantidade e tamanho dessas inclusões. Inclusões do tipo TiN são facilmente encontradas em aços maraging devido à forte afinidade química titânio-nitrogênio e a baixa solubilidade do composto. [24, 121]

A Tabela 7 apresenta as composições químicas obtida por microanálise EDS das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 1200 °C. Novamente, as amostras apresentaram composição similar à composição das ligas (obtida por análise química), Tabela 4. Como a microestrutura dessas amostras tem grãos maiores, foi utilizada área maior para coleta do EDS. Comparado com a quantificação EDS das amostras solubilizadas a 900 °C (Tabela 7), houve um pequeno aumento na porcentagem de ferro, pois com a dissolução dos precipitados  $\text{Fe}_3\text{Mo}$  tem-se mais ferro em solução sólida, ou seja, mais ferro na matriz.

Tabela 9 – Composição química (% massa) obtida por EDS geral em área de 300 x 300  $\mu\text{m}$  das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1h

Amostra	MS1	MS2A	MS2B	MS2C	MS3
Fe	69,42	65,01	65,42	65,69	62,14
Ni	11,76	11,28	11,99	12,00	12,44
Co	12,89	14,65	13,32	12,67	13,36
Mo	5,42	8,71	8,63	8,62	11,76
Ti	0,52	0,35	0,65	1,02	0,29

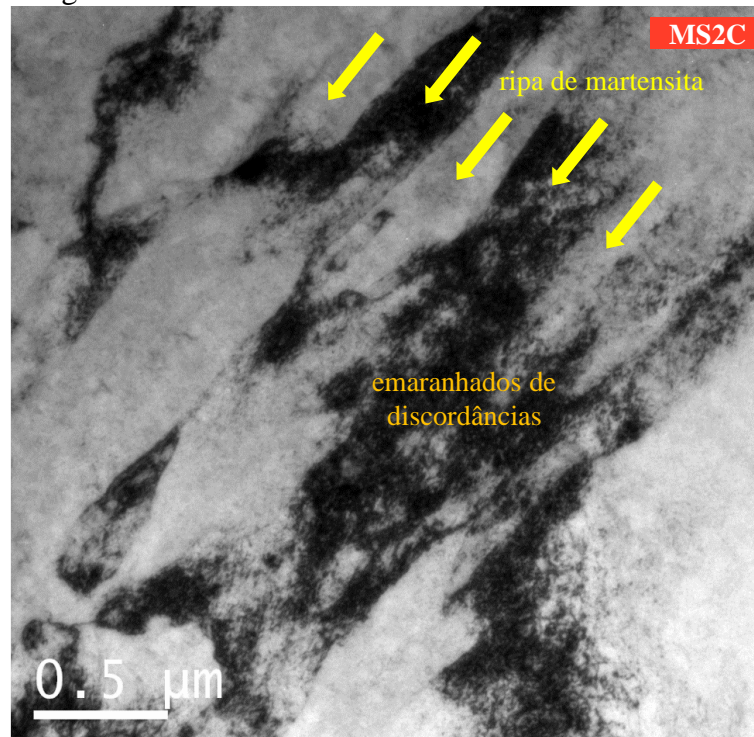
FONTE: a autora.

A Figura 51 apresenta imagem de BF-MET da amostra MS2C solubilizada a 1200 °C. Aqui foi possível observar a morfologia das ripas de martensita, subestrutura dos blocos, formadas por células de discordâncias e cercadas por emaranhados de discordâncias. As ripas apresentaram largura de 0,1–0,5  $\mu\text{m}$ , cerca de 10x menor do que a largura dos blocos e 1000x menor do que o grão de austenita primária.



A alta densidade de discordâncias é produzida durante a transformação martensítica. Como os aços maraging contêm baixa porcentagem de elementos intersticiais, essas discordâncias não ficam ancoradas na microestrutura na condição solubilizada, possibilitando inclusive a conformação dos aços maraging. [24]

Figura 51 – Imagem de BF-MET da amostra MS2C solubilizadas a 1200 °C por 1h



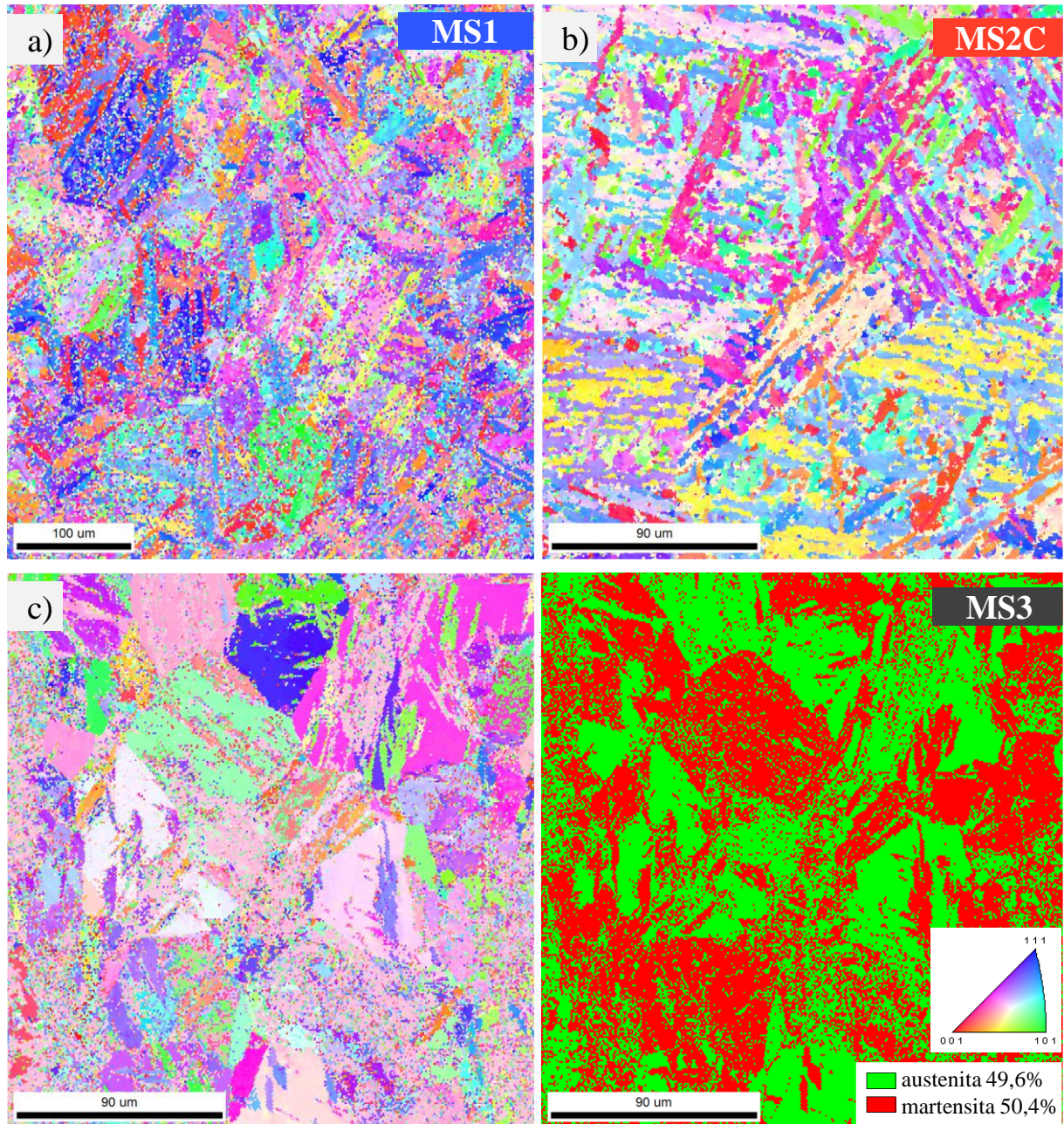
FONTE: a autora.

Amostra MS2C, microestrutura martensítica com morfologia de ripas e contendo grande densidade de discordâncias.

A Figura 52 apresenta os mapas de EBSD das amostras MS1, MS2C e MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1h. A Figura 52.a e Figura 52.b apresentam contraste colorido indicando a orientação cristalográfica da estrutura cúbica, conforme figura de polo inversa inserida no lado inferior direito. A Figura 52.c, além do contraste colorido, apresenta imagem com contraste indicando as regiões contendo martensita (em vermelho) e austenita (em verde).

As amostras MS1 e MSC2 apresentaram as estruturas de pacotes e blocos já observadas nas imagens de MO e MEV com diversas orientações distribuídas aleatoriamente, similar à microestrutura característica dos aços maraging que tem sido reportada pela literatura. [113, 122, 123] Cada pacote apresentou pelo menos três orientações diferentes (Figura 52.a e Figura 52b). Já para a amostra MS3, as imagens de EBSD sugeriram uma orientação preferencial na direção  $\langle 112 \rangle$  (rosa) tanto para as regiões contendo martensita quanto austenita. A quantificação das fases foi de 50,4% de martensita e 49,6% de austenita.

Figura 52 – Imagem de EBSD das amostras a) MS1, b) MS2C e c) MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1h



FONTE: a autora.

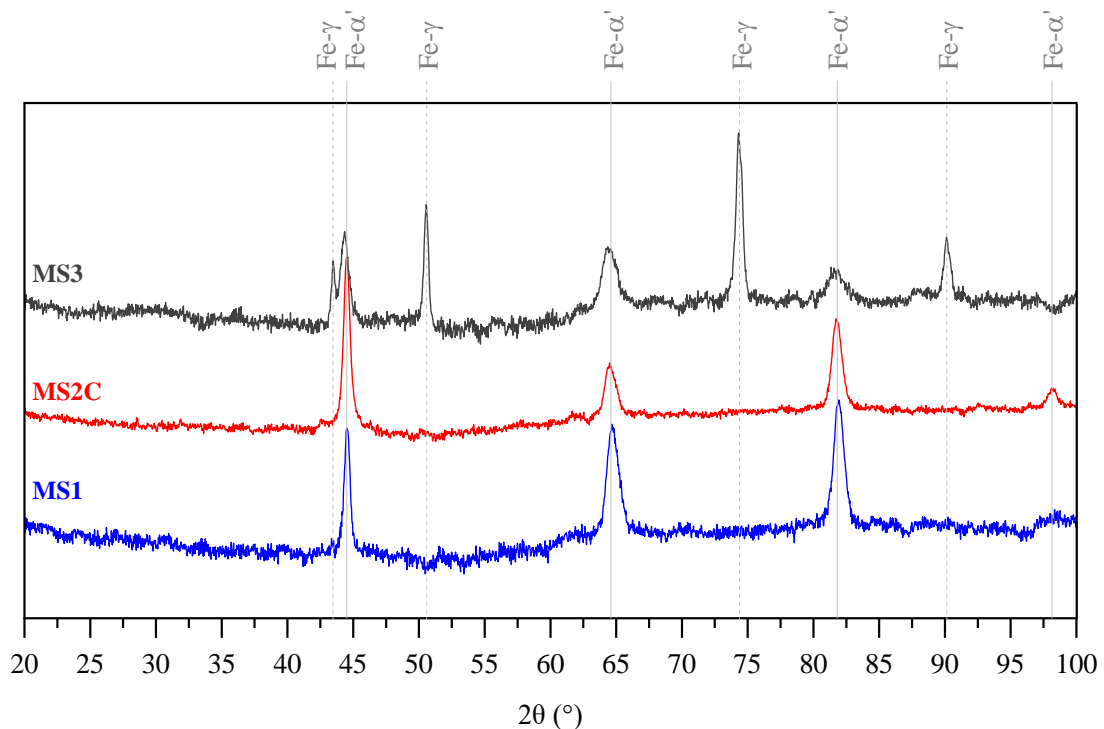
Amostras MS1 e MS2C apresentaram pacotes e blocos em diversas direções. Amostra MS3 apresentou orientação preferencial (em rosa).

A Figura 53 apresenta os difratogramas das amostras MS1, MS2C e MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1h. Os três difratogramas apresentaram picos referentes à fase da matriz – Fe- $\alpha'$ , martensita (estrutura CCC) – indicados na Figura 53 por linhas contínuas. O que confirma as observações das imagens de MEV de que os precipitados oriundos do processamento foram dissolvidos nessa temperatura.



A amostra MS3 apresentou também picos referentes a austenita – Fe- $\gamma$  (estrutura CFC) – indicados por linhas pontilhadas. Essa austenita é denominada pela literatura como austenita retida. Como foi detectada no material na condição solubilizada, é possível afirmar que essa é uma austenita formada durante a solubilização e que, após têmpera, não se transformou em martensita e manteve-se estável mesmo em temperatura ambiente, devido à fatores como composição e taxa de resfriamento. [41, 124]

Figura 53 – Difratogramas de raios X com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) das amostras MS1, MS2C e MS3 solubilizadas a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1h

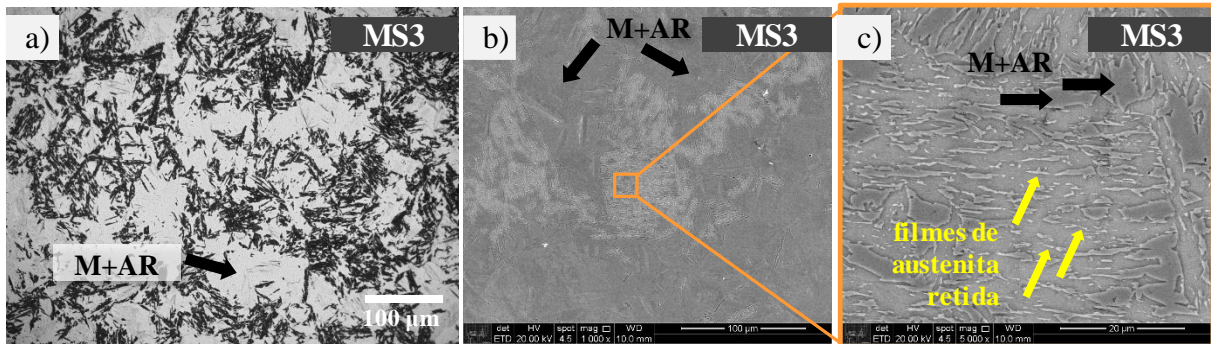


FONTE: a autora.

Todas as amostras apresentaram picos de martensita e a amostra MS3 apresentou também picos de austenita.

Apesar das micrografias da amostra MS3 (Figura 49.e e Figura 50e) apresentarem microestrutura de blocos mais finos, não foi possível revelar a morfologia característica de austenita retida utilizando ataque químico com o reagente Vilella. A Figura 54 apresenta imagem de MO e MEV da amostra MS3 com ataque eletrolítico em ácido perclórico 20%. O ataque revelou microestrutura martensítica (regiões cinza escuro da Figura 54.a) com duas morfologias: de blocos finos e lenticulares. Revelou também a presença de austenita retida com morfologia de filmes (setas em amarelo na Figura 54.c), distribuídas entre os blocos de martensita. Foi observado também blocos contendo martensita (M) + austenita retida (AR), essas regiões são resultantes da transformação parcial dos grãos de austenita primária em martensita (indicadas pelas setas em preto). [124–126]

Figura 54 – Imagem de a) MO, b) e c) MEV (elétrons secundários) da amostra MS3 solubilizada a 1200 °C por 1h. Ataque eletrolítico em ácido perclórico 20%

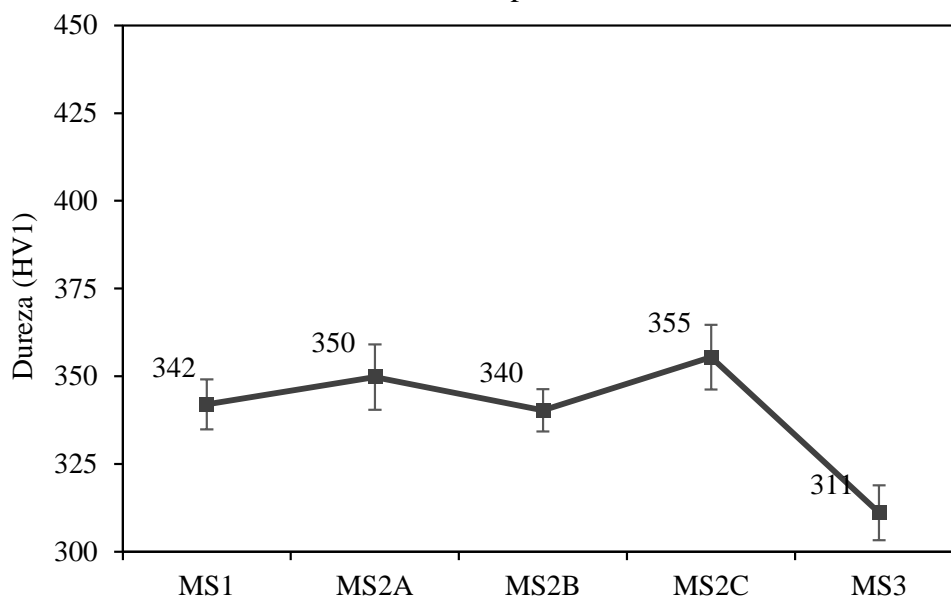


FONTE: a autora.

Amostra MS3 (15%Mo) com microestrutura martensítica (M) de blocos e lenticular. Foi observado também a presença de austenita retida (AR).

A Figura 55 apresenta os valores de dureza das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1h. As amostras MS1, MS2A, MS2B e MS2C apresentaram valores de durezas similares entre si, principalmente considerando o intervalo de erro dentre elas. Valores de dureza da mesma ordem de grandeza entre as amostras MS1 e MSX, que contêm teores de molibdênio diferentes entre si (7,5 e 11% respectivamente), indicam que os elementos estão em solução sólida e que houve dissolução total dos precipitados  $Fe_3Mo$ . A amostra MS3 teve dureza 9–12% menor do que as demais amostras, cerca de 29–44 HV1, devido à presença de austenita retida na microestrutura.

Figura 55 – Dureza das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1h



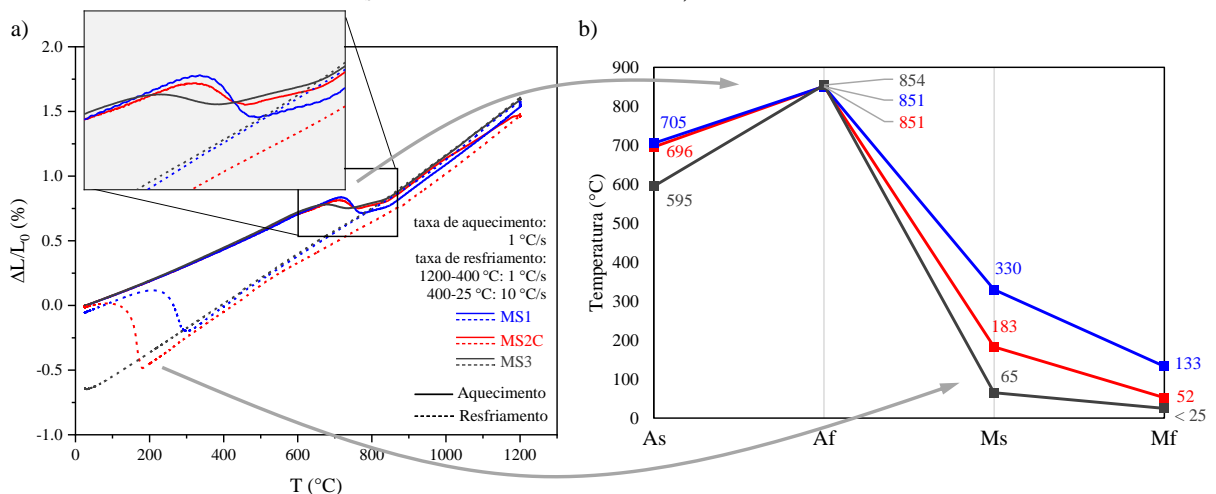
FONTE: a autora.

As amostras MS1, MS2A, MS2B e MS2C apresentaram valores de dureza similares. A amostra MS3 teve dureza ligeiramente inferior devido à presença de austenita retida.

A Figura 56 mostra as curvas dilatométricas de aquecimento e resfriamento obtidas a partir das amostras MS1, MS2C e MS3 na condição solubilizada. Na Figura 56.a tem-se a porcentagem de mudança no comprimento da amostra em função da temperatura e as temperaturas características  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  e  $M_f$  obtidas durante o experimento estão apresentadas na Figura 56.b.

Durante o aquecimento, a expansão foi uniformemente contínua até o início da reversão da austenita ( $A_s$ ), que ocorreu a temperatura de 705 °C, 696 °C e 595 °C para a amostra MS1, MS2C e MS3, respectivamente. O término da reversão da austenita ( $A_f$ ) ocorreu a 851 °C, 851 °C e 854 °C. Depois disso, a curva ascendeu à medida que a temperatura da amostra subia até 1200 °C. A curva de resfriamento das amostras é mostrada abaixo da curva de aquecimento sem nenhuma mudança relevante nas taxas de contração até aproximadamente 300 °C. A partir dessa temperatura ocorreram as transformações martensíticas, primeiro para a amostra MS1 que iniciou ( $M_s$ ) a 330 °C e terminou ( $M_f$ ) a 133 °C, depois para MS2C que iniciou a 180° e terminou a 52 °C, e por fim, para a mostra MS3 que iniciou a 65 °C e terminou abaixo da temperatura ambiente de 25 °C.

Figura 56 – a) Curvas de dilatometria (aquecimento e resfriamento) e b) temperaturas  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  e  $M_f$  das amostras MS1, MS2C e MS3



FONTE: a autora.

As transformações da amostra MS1 ocorreram em temperaturas maiores, a amostra MS2C em temperaturas intermediárias e a amostra MS3 em temperaturas mais baixas. A transformação martensítica da amostra MS3 terminou ( $M_f$ ) abaixo da temperatura ambiente (25 °C).

As transformações da amostra MS1 (7,5%Mo) ocorreram em temperaturas mais altas, comparado com as amostras MS2C (11%Mo) e MS3 (15%), a reversão da austenita começou a ocorrer depois e a transformação martensítica começou antes. Apesar disso, todas as amostras,

independente do teor de molibdênio, tiveram a reversão total da austenita ( $A_f$ ) a uma mesma temperatura (850–855 °C).

A reversão da austenita na amostra MS1 foi 2x mais rápida (levou cerca de 2 min) do que na amostra MS3, que levou cerca de 4 min. Isso também pode ser visto no detalhe da Figura 56.a, onde a transformação na amostra MS1 (em azul) acontece de forma mais abrupta do que na amostra MS3 (em preto). Observando as inclinações das três retas entre os trechos  $M_s$ – $M_f$  do gráfico (Figura 56.b), é possível afirmar que a transformação martensítica da amostra MS1 é mais lenta. Como a transformação da amostra MS3 não estava completa ao término do experimento, foi possível calcular que a transformação martensítica da amostra MS1 foi, pelo menos, 3x mais lenta (levou cerca de 20 s) do que na amostra MS3, que levou cerca de 7 s no trecho observado.

As transformações da amostra MS2C ocorreram em temperatura intermediárias entre MS1 e MS3. Apesar de ocorrerem em temperaturas um pouco inferiores, as velocidades de transformações foram muito próximas das da amostra MS1.

Em relação a amostra MS3, as transformações ocorreram em temperaturas mais baixas e teve cinética de reversão da austenita mais lenta e de transformação martensítica mais rápida. A transformação martensítica iniciou por volta de 65 °C e não terminou até a temperatura ambiente (25 °C). Isso significa que, para esse teor de molibdênio (15%Mo), ao aquecer a liga a 1200 °C não é possível obter microestrutura 100% martensítica a temperatura ambiente utilizando uma taxa de 10 °C/s (equivalente a têmpera em ar). Esse resultado é muito coerente com os encontrados nas análises por MO, MEV e DRX da amostra MS3 solubilizada a 1200 °C, que indicaram a presença de austenita a temperatura ambiente com amostras temperadas em água (equivalente a uma taxa de resfriamento de cerca de 100 °C/s). Nas amostras MS3 solubilizadas a 900 °C e 1000 °C não foi encontrada evidências da presença de austenita, isso pode ser devido à presença dos precipitados  $Fe_3Mo$  que alterou a composição da matriz fazendo com que a  $M_f$  fosse superior. Em todos os tratamentos térmicos (a 900, 1000 e 1200 °C) foi utilizada a mesma metodologia e meio (água) na têmpera, logo, foi utilizada mesma taxa de resfriamento.

Os resultados de dilatométrica indicaram que, embora a composição tenha influenciado na reversão da austenita (quanto menor o teor de molibdênio, maior a temperatura de início da reversão), teve maior contribuição na cinética e na temperatura das transformações martensíticas. A presença de níquel, molibdênio e titânio geralmente abaixam a temperatura  $M_s$ . Os altos teores de cobalto nessas ligas, além de diminuir o limite de solubilidade do molibdênio na matriz (propiciando mais precipitados ricos em molibdênio), tem também a

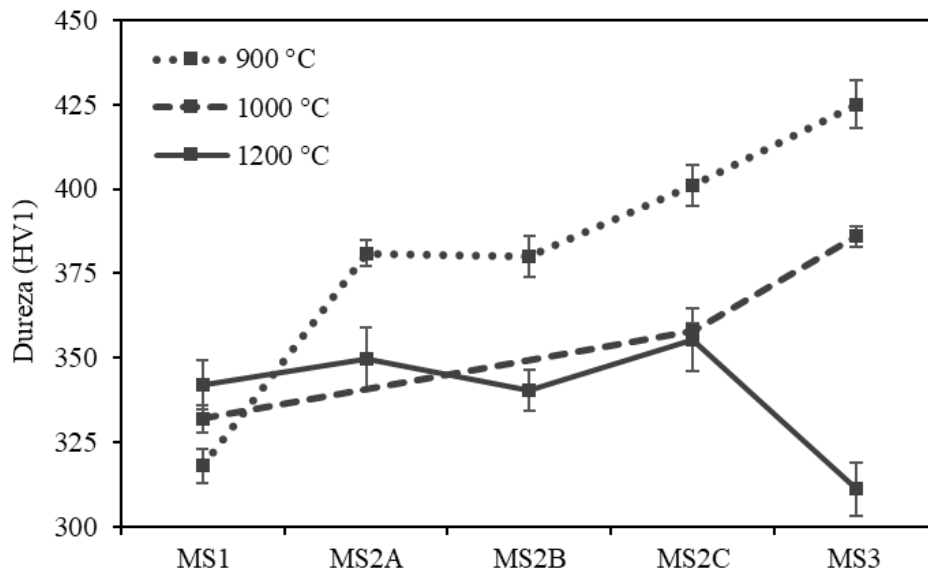
função de aumentar a temperatura  $M_s$ , garantindo a formação da martensita na forma de ripas. Entretanto, mesmo com 15%Co, os teores de molibdênio tiveram grande influência na transformação martensítica. [92, 127, 128]

#### 4.2.4 Comparação entre a solubilização a 900 °C, 1000 °C e 1200 °C

A caracterização microestrutural das amostras na condição inicial (após solubilização) indicou que a temperatura de solubilização dos aços maraging 13Ni (400), para obter-se uma microestrutura martensítica com alta concentração de elementos de liga em solução sólida, deve ser entre 1000 °C e 1200 °C. A seguir são apresentados novamente alguns resultados das solubilizações a 900 °C, 1000 °C e 1200 °C agrupados a fim de discuti-los conjuntamente.

A Figura 57 apresenta as curvas de dureza de todas as amostras solubilizadas a 900 °C, 1000 °C e 1200 °C. A Figura 58 apresenta imagens de MEV (com mesmos aumentos) da amostra MS2C solubilizada a 900 °C, 1000 °C e 1200 °C.

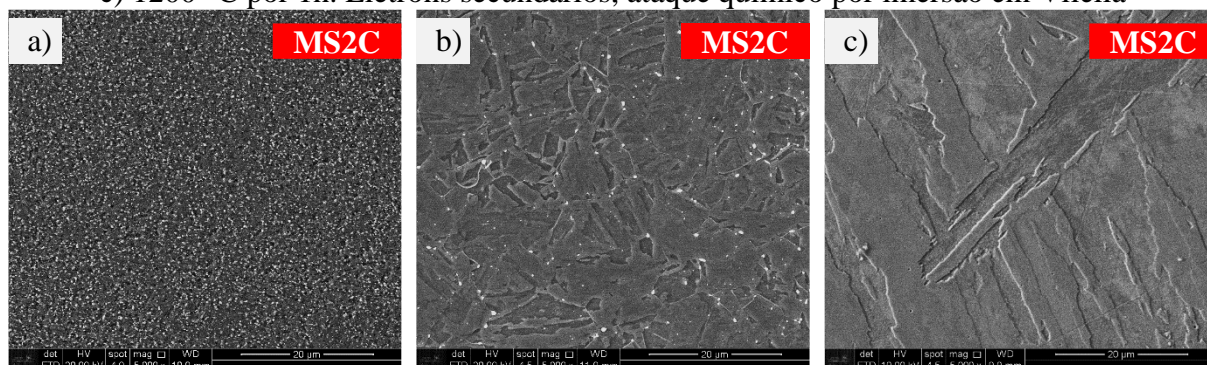
Figura 57 – Dureza das amostras solubilizadas a 900 °C, 1000 °C e 1200 °C por 1h



FONTE: a autora.

As amostras MS2A, MS2B, MS2C e MS3 apresentaram maiores valores de dureza quando solubilizadas a 900 °C devido ao endurecimento por dispersão. As amostras solubilizadas a 1200 °C apresentaram valores de dureza próximos entre si, indicando boa solubilização dos elementos.

Figura 58 – Imagem de MEV da amostra MS2C solubilizada a a) 900 °C, b) 1000 °C e c) 1200 °C por 1h. Elétrons secundários, ataque químico por imersão em Vilella



FONTE: a autora.

Conforme aumentou-se a temperatura de solubilização, os precipitados  $\text{Fe}_3\text{Mo}$  foram sendo dissolvidos e a amostra foi apresentando morfologia de pacotes e blocos.

A dureza da amostra MS1 aumentou com o aumento da temperatura da solubilização. Conforme já apresentado, essa amostra a 900 °C continha precipitados  $\text{Fe}_3\text{Mo}$  muito pequenos (0,10  $\mu\text{m}$ ) e em baixa porcentagem (0,10%) e não houve formação de blocos (apenas de pacotes). Já a 1200 °C, embora com grãos maiores, tinha morfologia composta por pacote, blocos e ripas. Isso indica que, quando a martensita tem sua morfologia completa, há um aumento na dureza, possivelmente por conter maior densidade de discordâncias. O que é importante de ser obtido na microestrutura inicial, já que essas discordâncias são sítios de nucleação dos precipitados nanométricos formados no envelhecimento. [24, 57]

A amostra MS2C a 900 °C não apresentou contornos de grão de austenita primária, e a 1000 °C e 1200 °C teve grãos de 5–10  $\mu\text{m}$  e 250–350  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A amostra solubilizada a 900 °C apresentou dureza cerca de 50 HV1 maior do que as demais, devido ao endurecimento por dispersão causado pelos precipitados  $\text{Fe}_3\text{Mo}$ . Embora o tamanho de grão cresça exponencialmente com o a temperatura de solubilização, a amostra a 1000 °C teve dureza similar a 1200 °C. [123] O comportamento da dureza e microestrutura tanto da amostra MS1 quanto MS2C sugerem que o tamanho de grão não influencia na dureza da liga na condição inicial.

A dureza da amostra MS3 diminuiu com o aumento da temperatura de solubilização. Por conter inicialmente alta quantidade de precipitados  $\text{Fe}_3\text{Mo}$ , a diminuição da dureza é coerente, pois, com o aumento da temperatura de solubilização, há uma dissolução dos precipitados. Já na solubilização a 1200 °C, a completa dissolução dos precipitados e aumento do teor de molibdênio na matriz, fez com que houvesse presença de austenita retida na microestrutura, o que fez com que a dureza da amostra fosse menor do que o esperado. Entretanto, composições com alto teor de molibdênio e altos valores de dureza costumam



apresentar baixa tenacidade (conforme indícios observados na amostra MS3 solubilizada a 900 °C). Alguns trabalhos na literatura têm revelado que a presença de austenita retida pode melhorar a tenacidade desses aços. As trincas costumam iniciar nas regiões contendo martensita + austenita e cessam nos filmes de austenita retida. [125]

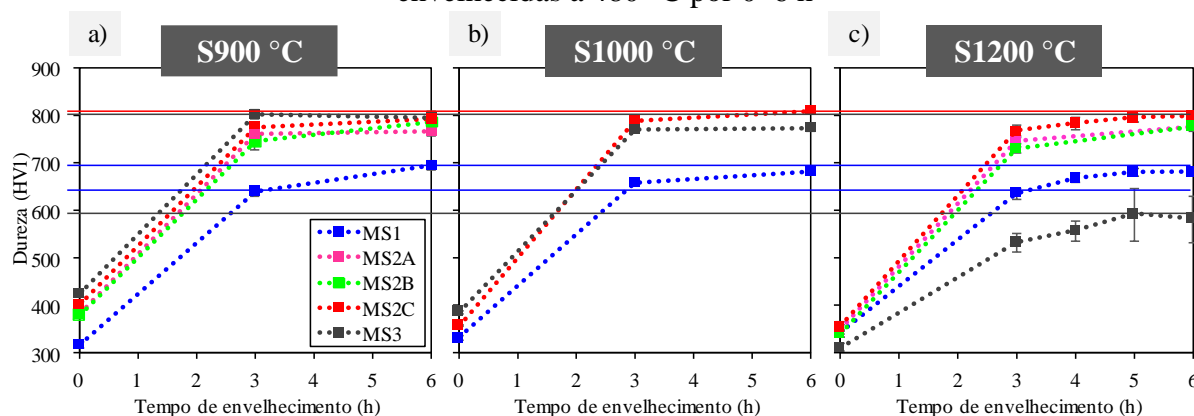
A solubilização do aço maraging 13Ni (400) em temperaturas mais altas do que as utilizadas nas demais classes é necessária, pois, as mudanças nos teores de níquel, cobalto e molibdênio na composição favorecem a precipitação da fase  $Fe_3Mo$  durante o processamento. Os resultados apresentados neste capítulo mostraram que até 1000 °C não ocorre a dissolução completa desses precipitados, em nenhuma das amostras. Apenas a solubilização a 1200 °C apresentou, concomitantemente, microestrutura martensítica (e austenita, para a amostra MS3) e ausência de precipitados  $Fe_3Mo$ .

#### 4.2.5 Influência da temperatura de solubilização após o envelhecimento

A fim de entender também a influência da microestrutura inicial, e conseqüentemente da temperatura de solubilização, no envelhecimento, são apresentados resultados de MEV e dureza das diversas amostras para cada temperatura de solubilização (900 °C, 1000 °C e 1200 °C por 1 h) após envelhecimento (480 °C por 3–6 h).

A Figura 59 apresenta as curvas de dureza em função do tempo de envelhecimento das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 na condição inicial solubilizadas a 900 °C, 1000 °C e 1200 °C. Todas as curvas apresentam barras de erros (desvio padrão), no entanto, barras de erros de até  $\pm 10$  HV1 tem as mesmas dimensões do marcador (quadrados).

Figura 59 – Dureza das amostras solubilizadas a a) 900 °C, b) 1000 °C e c) 1200 °C por 1 h e envelhecidas a 480 °C por 0–6 h

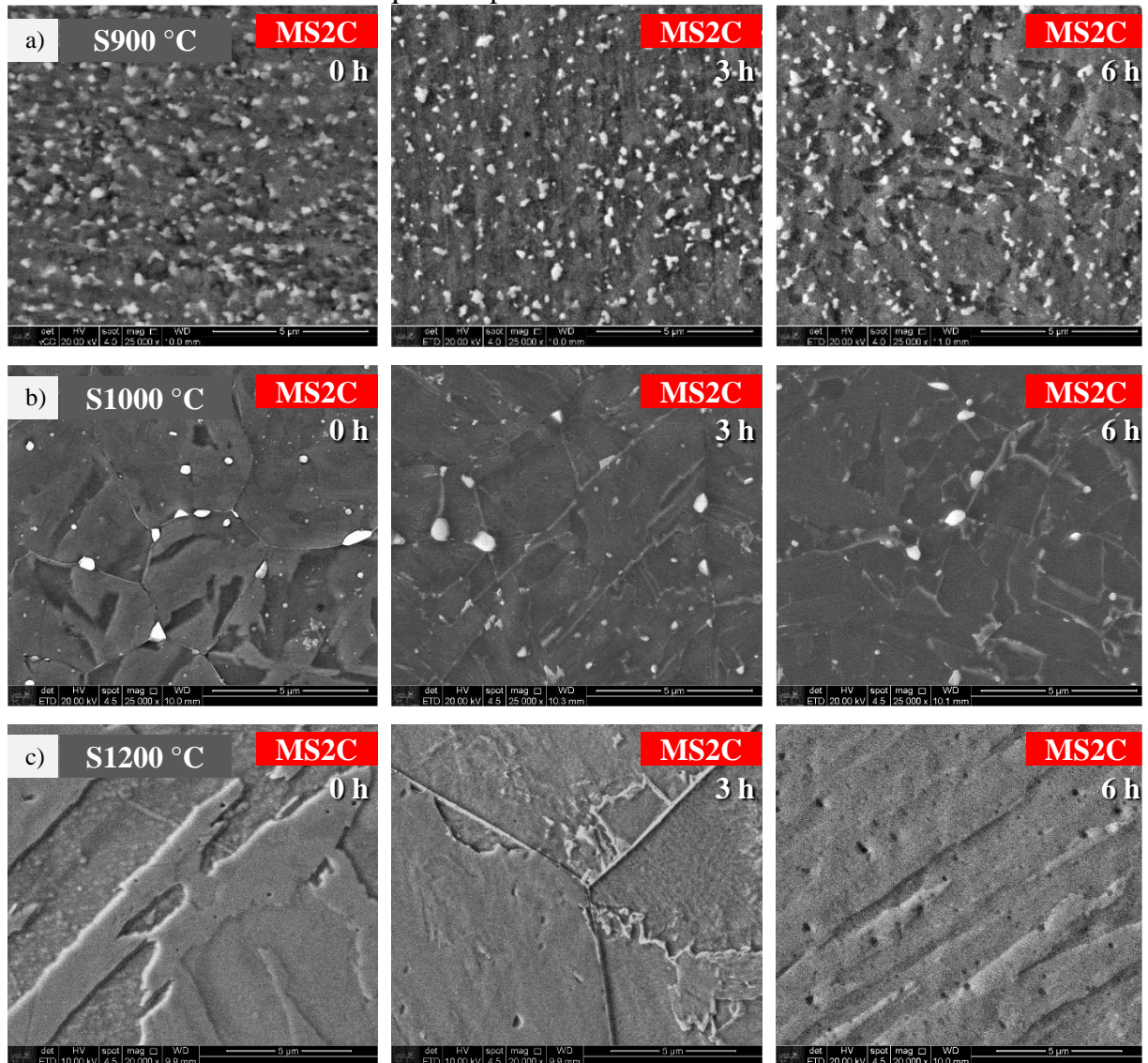


FONTE: a autora.

Curvas de dureza versus tempo envelhecimento para as amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 variando a condição inicial (0 h), onde tem-se amostras inicialmente solubilizadas a 900 °C, 1000 °C e 1200 °C.

A Figura 60 apresenta imagens de MEV (elétrons secundários) da amostra MS2C na condição solubilizada (não-envelhecida) a 900 °C, 1000 °C e 1200 °C e depois envelhecidas a 480 °C por 3 h e 6 h.

Figura 60 – Imagem de MEV da amostra MS2C solubilizada (0 h) a a) 900 °C, b) 1000 °C e c) 1200 °C por 1h e depois envelhecida a 480 °C por 3 e 6 h. Elétrons secundários, ataque químico por imersão em Vilella



FONTE: a autora.

As amostras envelhecidas a 3 h e a 6 h não apresentam mudanças na microestrutura das imagens geradas por MEV. As imagens das amostras solubilizadas a 1200 °C estão em aumento ligeiramente menor (20000x) do que as demais (25000x). Amostra MS2C solubilizada a 1200 °C e envelhecida por 6 h apresentou pites de corrosão (pequenos buracos em contraste cinza escuro).

No envelhecimento das amostras solubilizadas a 900 °C (Figura 59.a), o comportamento da dureza entre as amostras se manteve o mesmo, ou seja, amostras que tinham maiores valores de dureza na condição inicial (0 h) tiveram maiores valores de dureza após envelhecimento (3 h

e 6 h). A amostra MS1 (7,5%Mo), em azul, foi a que apresentou menores valores de dureza do grupo. As amostras MS2X (11%Mo) apresentaram curvas muito parecidas entre si, com variações de dureza dentro do intervalo de erro umas das outras, a amostra MS2C atingiu valor de dureza de  $791 \pm 10$  HV1 (6 h). A amostra MS3 (15%Mo) foi a que apresentou maior valor de dureza máxima  $802 \pm 9$  HV1 (3 h) e a dureza se manteve após e 6 h.

No envelhecimento das amostras solubilizadas a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 59.b), na condição inicial (0 h) as amostras apresentaram dureza crescente com o teor de molibdênio (de MS1, para MS2C, para MS3). A partir do envelhecimento por 3 h a amostra MS2C (curva vermelha) ultrapassou a dureza da amostra MS3 (em preto) e atingiu o maior valor de dureza máxima  $772 \pm 4$  HV1 (6 h). Conforme ocorrido nas curvas de dureza da solubilização a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , não houve aumento de dureza da amostra MS3 de 3 h para 6 h.

No envelhecimento das amostras solubilizadas a  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 59.c), na condição inicial (0 h) as amostras tinham valores de dureza muito próximos entre si, tendo a amostra MS3 o menor valor de dureza devido à presença de austenita retida. Assim como na solubilização a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , as amostras MS2X (em vermelho, verde e rosa) apresentaram curvas muito parecidas entre si. O maior valor de dureza máxima atingido para as solubilizadas a  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  foi de  $798 \pm 12$  HV1, com a amostra MS2C envelhecida por 6 h. A curva da amostra MS3 (em preto) se manteve com os menores valores de dureza por todos os tempos de envelhecimento (3 a 6 h).

A amostra MS2C (em vermelho), composição base com 11%Mo, apresentou curvas muito similares entre os gráficos a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 59.a),  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 59.b) e  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 59.c). Comparando as curvas MS1 (em azul) e MS2C (em vermelho) entre os gráficos a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , observou-se que o aumento do teor de molibdênio de 7,5% para 11% causa um aumento na resistência mecânica da liga, partindo de uma dureza da ordem de 650–700 HV1 para 770–800 HV1, respectivamente. No entanto, fazendo-se a mesma comparação entre MS2C (em vermelho) e MS3 (em preto), o aumento do teor de molibdênio de 11% para 15%, teve comportamento diferente para cada temperatura de solubilização. A  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  a amostra MS3 apresentou dureza maior desde a condição solubilização (0 h) até envelhecimento por 6 h, devido ao endurecimento por dispersão (precipitados micrométricos  $\text{Fe}_3\text{Mo}$ ). A  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , embora a amostra MS3 apresentasse maior dureza na condição inicial (0 h), a dureza se inverteu no envelhecimento e a amostra passou a ter dureza menor do que a amostra MS2C, quando envelhecidas por 3 e 6 h. A  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  a amostra MS3 apresentou dureza menor do que MS2C devido à presença de austenita, já comentada. Esse comparativo indica que o teor máximo de molibdênio para essa liga deve estar entre 11% e 15%, pois, um teor da ordem de

15% de molibdênio resultou não só na presença de austenita retida na microestrutura mas também em valores de dureza inferiores após o envelhecimento (mesmo com microestrutura inicial 100% martensítica).

Embora a dureza das amostras na condição solubilizada (0 h) tenha sido influenciada pela temperatura de solubilização, após o envelhecimento, as amostras atingiram durezas com mesma ordem de grandeza (exceto MS3), independente da temperatura de solubilização. Isso indica que a presença dos precipitados micrométricos não influencia na formação dos precipitados intermetálicos nanométricos que ocorre durante o envelhecimento. Ainda assim é importante a dissolução completa desses precipitados micrométricos, pois, a sua presença causa a fragilização da liga por serem potencialmente locais de iniciação e propagação de trincas. [24] Além de causarem um gradiente na composição da matriz ao seu redor e, conseqüentemente um possível gradiente de precipitados nanométricos.

Assim, para o estudo mais detalhado das transformações de fases após o envelhecimento, este trabalho focou-se na caracterização das amostras solubilizadas a 1200 °C por 1h, conforme será abordado adiante.

#### 4.3 ANÁLISE MICROESTRUTURAL APÓS ENVELHECIMENTO E A INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA

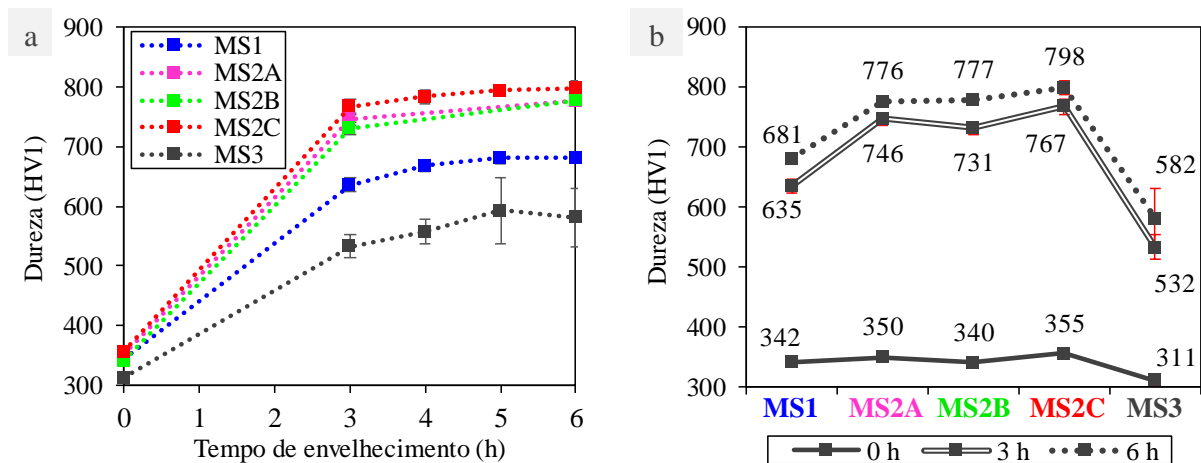
A Figura 61 apresenta as curvas de dureza das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1 h. Na Figura 61.a estão as curvas de dureza em função do tempo de envelhecimento para cada uma das composições, na Figura 61.b estão as curvas de dureza em função das composições para cada condição (não-envelhecida, envelhecida a 480 °C por 3 h e envelhecida a 480 °C por 6 h). Todas as curvas apresentam barras de erros (desvio padrão), barras de erros de até  $\pm 10$  HV1 têm as mesmas dimensões do marcador (quadrados). Na Figura 61.b as barras de erro estão em vermelho a fim de facilitar a visualização.

Comparando as curvas de dureza entre as amostras (Figura 61.a), a amostra MS1 (curva em azul) apresentou dureza intermediária, as amostras MS2X (curvas em rosa, verde e vermelho) apresentaram maior dureza e a amostra MS3 (curva em preto) apresentou menor dureza. O mesmo pode ser observado no gráfico da Figura 61.b, partindo da amostra MS1, há um crescimento da dureza até as amostras MS2X e depois uma diminuição até a amostra MS3. Lembrando que, as amostras foram nomeadas e ordenadas de acordo com o teor de

molibdênio – MS1 (7,5%Mo), MS2X (11%Mo) e MS3 (15%Mo) – e com o teor de titânio – MS2A (0,06%Ti), MS2B (0,4%Ti) e MS2C (0,88%Ti).

Logo, embora variações da ordem de 7,5–15% no teor de molibdênio causem grandes mudanças na microestrutura na solubilização e envelhecimento, não há um aumento contínuo da dureza com o aumento do teor de molibdênio, isso devido à formação de austenita retida na amostra MS3. Acredita-se que, em um cenário onde a amostra MS3 apresentasse microestrutura 100% martensítica, ela teria atingido valores de dureza superiores.

Figura 61 – Gráfico com os valores de dureza Vickers (HV1) das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 (solubilizadas as 1200 °C por 1 h e envelhecidas a 480 °C) em função do a) tempo de envelhecimento e da b) composição



FONTE: a autora.

Todas as curvas apresentam barras de erros (desvio padrão), no entanto, barras de erros de até  $\pm 10$  HV1 têm as mesmas dimensões do marcador (quadrados). A amostra MS2C (composição base) foi a que apresentou maior dureza. A amostra MS3 (contendo austenita retida) foi a que apresentou menores valores de dureza e maiores desvios de medida.

Em relação ao titânio, é difícil afirmar uma correlação entre teor de titânio e dureza. No envelhecimento por 3 h, as amostras MS2A, MS2B e MS2C tiveram valores de dureza de  $746 \pm 11$  HV1,  $731 \pm 10$  HV1 e  $767 \pm 13$  HV1, respectivamente. No envelhecimento por 6 h, os valores foram  $776 \pm 8$  HV1,  $777 \pm 5$  HV1 e  $798 \pm 13$  HV1. De modo geral, as amostras MS2A e MS2B apresentaram valores estatisticamente iguais e a amostra MS2C apresentou valores ligeiramente maiores, independente do tempo de envelhecimento. Isso indica que variações no teor de titânio de até 0,4% massa não causam grande influência no endurecimento desses aços. Isso foi observado também no envelhecimento das amostras solubilizadas a 900 °C, conforme abordado no item “4.2.5 Influência da temperatura de solubilização após o envelhecimento”.

As amostras na condição não-envelhecida (curva “0 h” da Figura 61.b) tiveram valores de dureza próximos entre si. As amostras MS1, MS2A, MS2B e MS2C apresentaram estatisticamente os mesmos valores (340–355 HV1) e a amostra MS3 apresentou dureza ligeiramente inferior (311 HV1). Isso indica que, com um tratamento térmico de solubilização adequado, é possível obter uma microestrutura homogênea e com os elementos em solução sólida para esses aços mesmo com variação de teor de molibdênio de 7,5% a 11%. E que, a composição tem influência na resistência mecânica do material apenas após o envelhecimento, ao observar as demais curvas (“3 h” e “6 h” da Figura 61.b) fica claro que com maior teor de molibdênio (11% – amostras MS2X) é possível atingir maiores valores de dureza. Após envelhecimento, o maior valor obtido para a amostra MS1 (681 HV1 – 6 h) ainda é inferior do ao menor obtido para as amostras MS2X (731 HV1 – 3 h). Isso também mostra, que dentre os diversos mecanismos de endurecimento atuantes nos aços maraging (endurecimento por solução sólida, por refino de grão, encruamento, dispersão de partículas incoerentes e não cisalháveis e precipitação coerente), o mecanismo de precipitação coerente é dominante. Isso claro, quando se parte de uma microestrutura inicial 100% martensítica e solubilizada, conforme já bem discutido no capítulo “4.2 Influência da temperatura de solubilização”.

Sobre o comportamento das curvas de dureza das amostras MS1 e MS2X (curvas em azul, rosa, verde e vermelho da Figura 61.a), no envelhecimento por 3 h, as curvas ainda estavam em ascensão, seguindo com um crescimento gradual entre os intervalos até 6 h. Por exemplo, considerando o trecho 3–6 h, houve um crescimento de 7% para amostra MS1 e de 4% para a amostra MS2C. Mesmo não realizando envelhecimento por tempos maiores, é possível afirmar que pico de dureza dessas composições parece estar próximo de 6 h, pois, as curvas mostraram uma tendência de estabilização a partir de 4 h de envelhecimento.

Já para amostra MS3, devido aos grandes desvios entre as medidas (vide barras de erro da curva em preto da Figura 61.a), não é possível afirmar se esta segue o mesmo comportamento das demais amostras ou se o pico de dureza estaria ligeiramente antes (mais próximo de 5 h). Considerando os valores absolutos de dureza (sem considerar as barras de erros) e o comportamento dessa amostra em outras condições (solubilizada a 900 °C e 1000 °C, vide Figura 59), pode-se notar uma tendência de diminuição da dureza no envelhecimento por 6 h. Os desvios entre os valores de dureza medidos ocorreram por causa das regiões contendo blocos de austenita retida. Na condição não-envelhecida, a diferença entre a dureza das regiões contendo martensita e austenita retida não era tão grande. Nas amostras envelhecidas, devido à precipitação apenas na martensita, essa diferença de dureza entre os microconstituintes aumentou.

A amostra que atingiu maior valor de dureza foi a composição MS2C ao ser envelhecida por 6 h, cujo valor foi de  $798 \pm 12$  HV1. Esse valor está de acordo com os valores que vem sendo relatados pela literatura em trabalhos com a composição base de aços maraging 13Ni (400). [4, 6, 24] O aumento de resistência mecânica das amostras, alcançado após o envelhecimento, é devido à precipitação de compostos nanométricos.

A amostra MS3, foi a que apresentou menor dureza tanto não-envelhecida quanto envelhecida. A presença de austenita retida na microestrutura inicial teve grande influência na microestrutura e precipitação dessa composição. As regiões contendo austenita retida são regiões que se mantêm com mesma resistência mecânica mesmo após o envelhecimento pois a austenita não é sítio de nucleação de precipitados. Conforme abordado no capítulo “2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA”, em aços maraging, além da austenita retida, é possível a formação de austenita durante o envelhecimento também (austenita revertida). A reversão da austenita usualmente ocorre entre 500 e 700 °C, no entanto, a presença de austenita retida na microestrutura inicial pode fazer com que a reversão da austenita ocorra em temperaturas menores. Isso ocorre devido à diferença de composição nas interfaces martensita-austenita retida. Ter essas regiões mais ricas em níquel e molibdênio distribuídas por toda a matriz, facilita o processo de início da transformação austenítica no envelhecimento, requerendo menores temperaturas para ser iniciada. [25] Uma diminuição na dureza da amostra MS3 para tempos menores do que ocorrido nas composições MS1 e MS2X, pode indicar reversão da austenita.

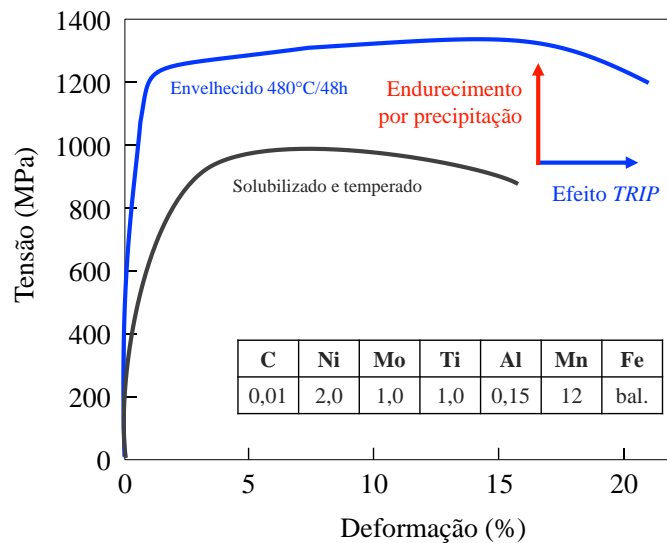
A presença de austenita retida em aços maraging convencionais não tem sido relatada pela literatura, principalmente porque as alterações na composição dos aços maraging ao longo dos anos evitava a formação desta fase. Já em relação à austenita revertida, formada durante o superenvelhecimento, há diversos trabalhos e a metalurgia física da formação desta fase tem sido cada vez mais estudada. O interesse em obter-se austenita revertida em aços maraging existe, pois, sua presença aumenta a tenacidade do material [28, 93, 113]

Entretanto, há também alguns trabalhos focados em alterar a composição de aços maraging a fim de obter-se austenita retida, são chamados pelos autores de aços maraging TRIP. Esse ajuste de composição tem sido feito com a adição de altos teores de manganês (9–15%), que é um grande estabilizador da fase austenita. O objetivo em obter-se austenita retida nesses aços maraging TRIP é conciliar o endurecimento por precipitação com o efeito TRIP, que ocorre durante a deformação plástica dessas regiões contendo austenita. Conforme mostrado na Figura 62, foram obtidos aumentos concomitantes em ambas as grandezas, resistência mecânica e ductilidade. A mudança na composição, adicionando altos teores de manganês e



diminuindo significativamente o teor de níquel (<5%), faz com que sejam formados outros tipos de precipitados intermetálicos: NiMn e Ni<sub>2</sub>MnAl. Com o endurecimento por precipitação desses intermetálicos, as ligas não ultrapassaram 500 HV5 de dureza, mesmo para longos tempos (até 1000 h), por exemplo, ao serem envelhecidas a 405 °C por 5 h, atingiram 315 HV5. [25, 129, 130]

Figura 62 – Curva tensão-deformação ilustrando o aumento da resistência mecânica pela precipitação e o aumento da ductilidade pelo efeito TRIP em aços maraging



FONTE: [25].

Após têmpera, o material foi envelhecido a uma temperatura de 123–173 °C abaixo da temperatura de austenitização da liga. O material apresentou altos valores de resistência mecânica e ductilidade devido à conciliação dos fenômenos de endurecimento por precipitação e efeito TRIP.

Apesar de os valores de dureza da amostra MS3 não terem atingido valores tão altos quanto os das amostras MS2C, a presença de austenita retida pode ser benéfica, uma vez que altos teores de molibdênio como este costumam diminuir a tenacidade do material. Os valores de dureza obtidos após o envelhecimento por 3 h e 6 h foram de 532 HV1 e 582 HV1, respectivamente. Esses valores são consideravelmente relevantes para as principais aplicações de aços maraging e, por exemplo, são similares aos valores de dureza obtidos para aços maraging 18Ni (300) e superiores aos obtidos para esses maraging TRIP. [24, 25, 93, 129, 130] Com adequados tratamentos térmicos, a composição MS3 pode conceber um bom equilíbrio entre resistência mecânica e tenacidade.

A Figura 63 apresenta as imagens de MO das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 1200 °C (0 h) e envelhecidas a 480 °C por 3 h e 6 h. As imagens das amostras na condição não-envelhecida (0 h) são as mesmas já apresentadas na Figura 49 e discutidas no item “4.2.3 Caracterização microestrutural do material solubilizado a 1200 °C”.



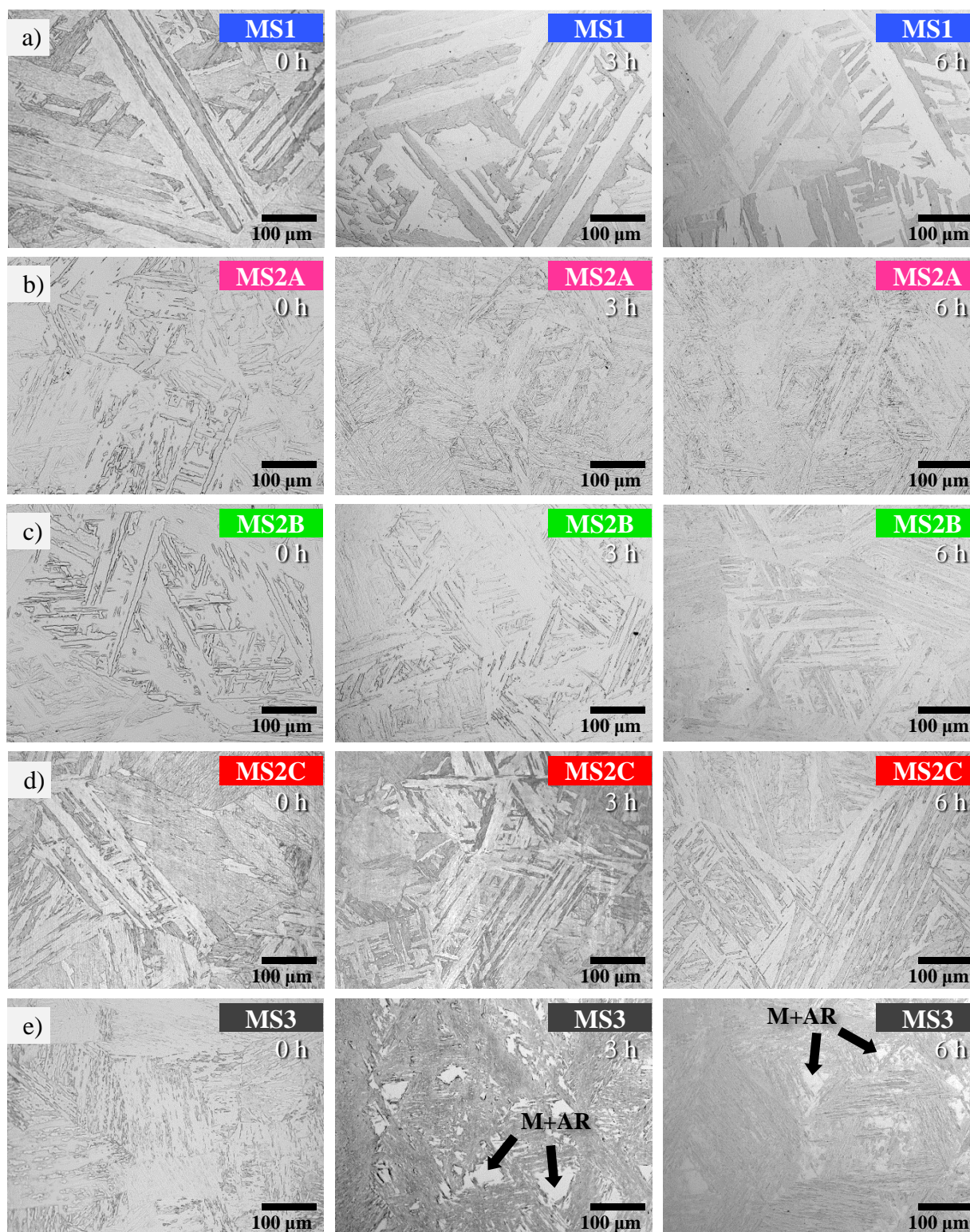
Comparando as microestruturas não-envelhecida (0 h), envelhecida por 3 h e por 6 h de cada composição, as amostras MS1, MS2A, MS2B e MS2C não apresentaram alteração de microestrutura visível com esse aumento. Não foi observado aumento de grão e pacote ou alterações na morfologia. Já para a amostra MS3 (Figura 63.e), que tem o maior teor de molibdênio e austenita retida, foi observado alteração na morfologia. Na condição não-envelhecida, a morfologia era martensítica definida por contornos de grão de austenita primária e blocos (sem a presença clara de pacotes), a austenita retida não era claramente revelada por MO e pelo reagente Vilella. Após o envelhecimento as amostras apresentaram morfologia mais similar à martensita lenticular do que de blocos e com regiões mais claras (indicadas pelas setas em preto) revelando a austenita retida.

Não foi encontrado na literatura resultados de caracterização microestrutural de aços maraging contendo alto teor de molibdênio como o da amostra MS3. No entanto, estudando os diversos trabalhos que caracterizaram aços martensíticos variando o teor de carbono, observou-se que a microestrutura da amostra MS3 apresentou características similares às ligas com maiores teores de carbono (0,6–0,8%C), indicando que o aumento do teor de molibdênio influencia a microestrutura martensítica de forma similar ao aumento do teor de carbono. São as características: austenita retida, presença parcial de martensita lenticular em meio a martensita de ripas, pacote não bem definidos, blocos mais finos e temperatura  $M_s$  e  $M_f$  mais baixas. [2, 48–50]

Durante a formação das ripas de martensita em um grande bloco, ocorre autocatálise e significativa acomodação plástica na matriz de austenita. Uma possível explicação para a microestrutura da amostra MS3 na condição solubilizada (sem pacotes definidos e blocos mais finos) seria que, a tensão da transformação martensítica não pode ser facilmente aliviada pela acomodação plástica na matriz de austenita por esta ter uma austenita mais dura do que as demais amostras, devido ao maior endurecimento por solução sólida decorrente da alta concentração de molibdênio. Por esta razão, ocorreu mais auto acomodação pela combinação de ripas de martensita. Para auto acomodação, foi necessário que o tamanho dos blocos diminuísse, resultando na formação de blocos menores. [49]

Note na Figura 63.e, nas amostras MS3 envelhecidas, que as regiões contendo austenita retida têm dimensões da ordem de 50  $\mu\text{m}$ . A diagonal média das indentações de dureza da amostra MS3 envelhecida por 3 h e 6 h foram 59  $\mu\text{m}$  e 57  $\mu\text{m}$ , respectivamente. As barras de erros das medidas de dureza dessas amostras (Figura 61) são devido à heterogeneidade na microestrutura causada pela presença dessas regiões de austenita retida, que não endureceram durante o envelhecimento.

Figura 63 – Imagem de MO das amostras a) MS1, b) MS2A, c) MS2B, d) MS2C e e) MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1h (0 h) e envelhecidas a 480 °C por 3 e 6 h. Ataque químico por imersão em Vilella



FONTE: a autora.

Nas amostras MS1, MS2A, MS2B e MS2C não houve mudança da microestrutura e morfologia com o envelhecimento. A amostra MS3, após o envelhecimento, apresentou alterações na morfologia martensítica e revelou a presença de martensita + austenita retida.

A Figura 64 apresenta as imagens de MEV (elétrons secundários) das amostras MS1, MS2A, MS2B, MS2C e MS3 solubilizadas a 1200 °C (0 h) e envelhecidas a 480 °C por 3 h e 6 h. As imagens das amostras na condição não-envelhecida (0 h) são das mesmas regiões das imagens já apresentadas na Figura 50 porém com um aumento maior (10000x). Juntamente com as imagens de MEV, foi realizada microanálise EDS em áreas de 300 x 300 µm, os resultados indicaram que não há alteração significativa na composição da matriz após o envelhecimento. As amostras envelhecidas eram mais sensíveis ao ataque químico, devido a isso, apresentaram pequenos pites de corrosão, regiões circulares em contraste cinza escuro (indicados pelas setas em amarelo).

Embora o aumento das imagens de MEV não fosse suficiente para observar claramente as ripas de martensita no interior dos blocos, nas imagens com elétrons secundários foi possível observar certa rugosidade que indicam essa estrutura de ripas (indicadas pelos círculos em amarelo da Figura 64.a). Regiões com essa rugosidade foram visualizadas nas amostras MS1, MS2A, MS2B e MS2C não-envelhecidas e envelhecidas, no entanto, a amostra MS3 não apresentou regiões como estas em nenhuma condição (0, 3, 4, 5 ou 6 horas de envelhecimento).

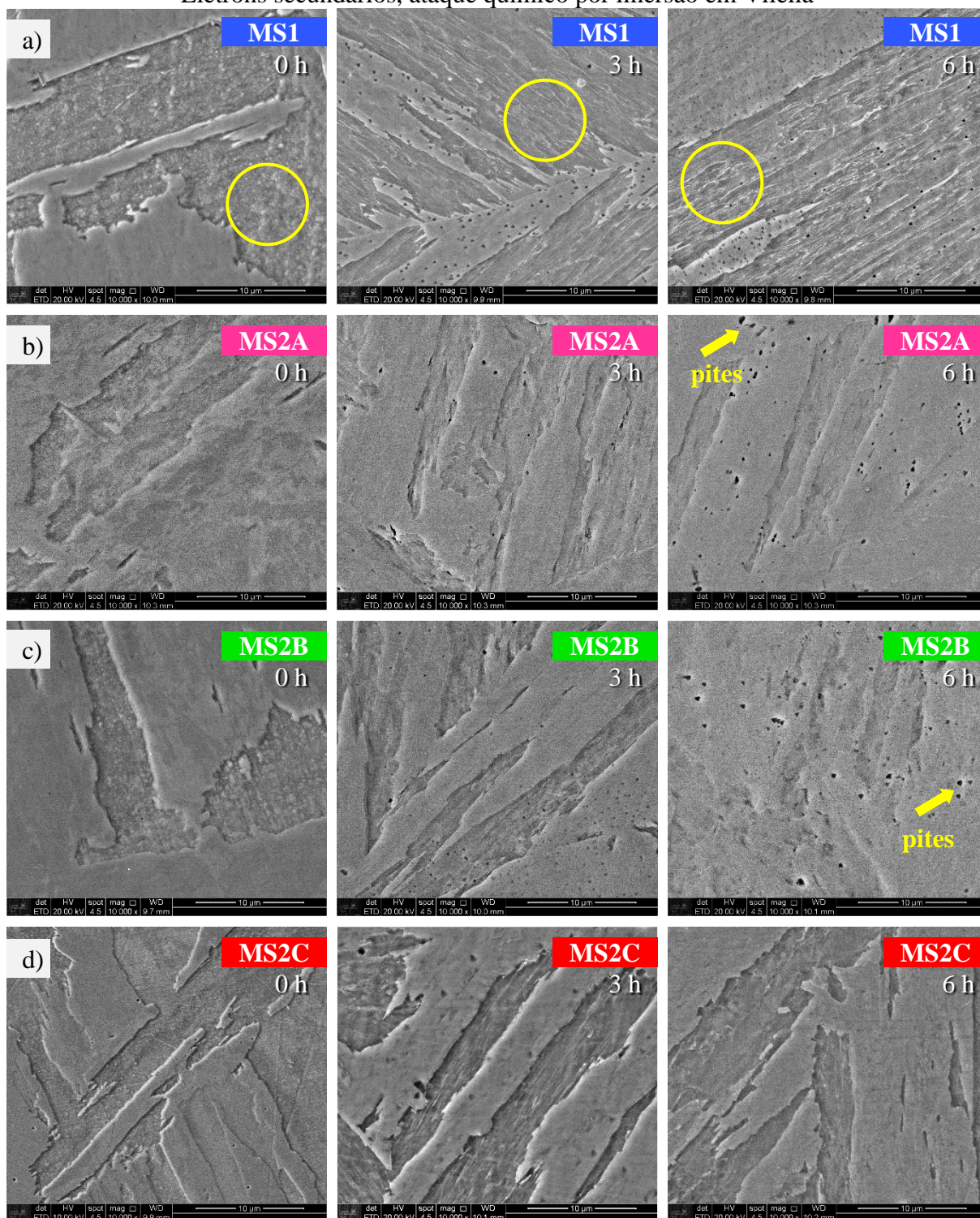
Observando essas regiões, tomando como referência uma mesma amostra, por exemplo amostra MS1 (Figura 64.a), houve uma mudança na topografia dessa rugosidade antes e depois do envelhecimento (comparar regiões no interior dos círculos em amarelo). A imagem da amostra não-envelhecida (0 h) apresentou uma topografia mais refinada e com subestruturas equiaxiais, enquanto as imagens da amostra envelhecida (tanto por 3 h quanto por 6 h) apresentaram subestruturas alongadas, com linhas em contraste cinza claro. As amostras MS1 e MS2C, que também foram envelhecidas por outros tempos (4 h e 5 h) apresentaram essas mesmas subestruturas alongadas. A amostra MS1 solubilizada a 900 °C também apresentou esse comportamento entre as condições não-envelhecida e envelhecidas (comparar regiões no interior dos círculos em amarelo da Figura 65). Essa diferença na subestrutura de ripas antes e depois do envelhecimento não parece ser um fenômeno aleatório, pois, apresentou reprodutibilidade e consistência em diversas circunstâncias.

As amostras solubilizadas podem apresentar essa topografia nas imagens de MEV devido à presença de alta densidade de emaranhados de discordâncias, distribuídos por todo o interior das ripas, como pode ser visto na imagem de MET da Figura 51.

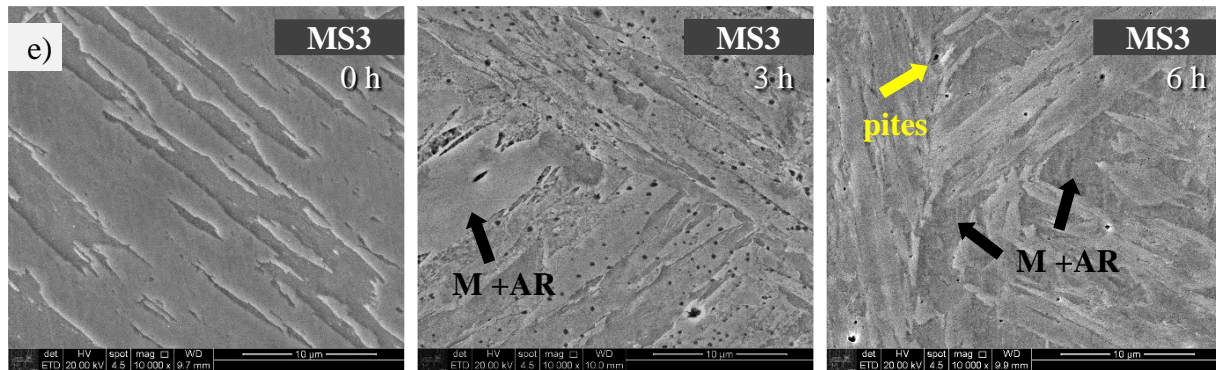


Figura 64 – Imagem de MEV das amostras a) MS1, b) MS2A, c) MS2B, d) MS2C e e) MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1h (0 h) e envelhecidas a 480 °C por 3 h e 6 h.

Elétrons secundários, ataque químico por imersão em Vilella



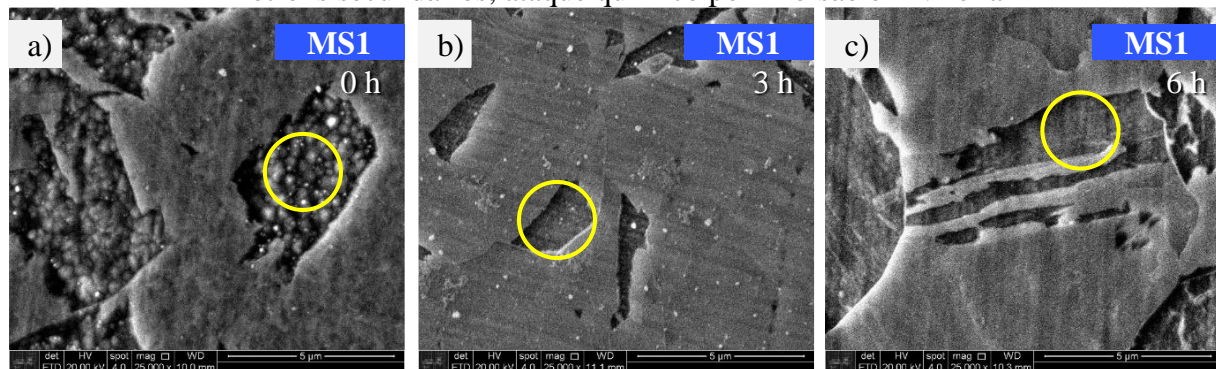




FONTE: a autora.

Amostras com microestrutura martensítica. Setas em amarelo indicam a presença de pites de corrosão, mais frequentes nas amostras envelhecidas. Círculos em amarelo indicam subestrutura de ripas no interior dos blocos.

Figura 65 – Imagem de MEV da amostra MS1 solubilizada a 900 °C por 1h  
a) não-envelhecida, b) envelhecida a 480 °C por 3 h e c) envelhecida a 480 °C por 6 h.  
Elétrons secundários, ataque químico por imersão em Vilella



FONTE: a autora.

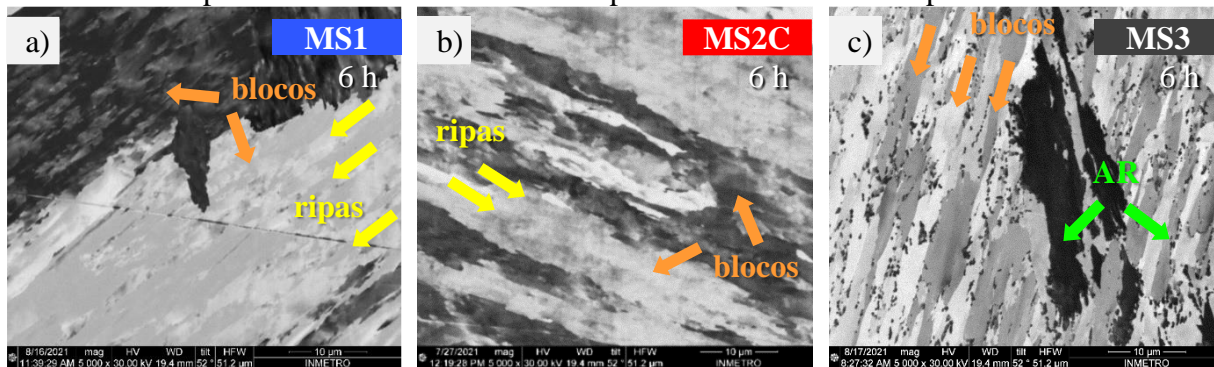
Círculos em amarelo destacam subestrutura de ripas no interior dos blocos e indicam a mudança na rugosidade entre amostras não-envelhecida (0 h) e envelhecidas.

A Figura 66 apresenta as imagens de FIB/iCC das amostras MS1, MS2C e MS3 solubilizadas a 1200 °C e envelhecidas a 480 °C por 6 h. Nas imagens geradas por essa técnica, diferentes contrastes indicam diferentes orientações cristalográficas, planos e direções de uma mesma família apresentam mesma tonalidade de cinza. [114, 117] Embora com aumentos menores (5000x) do que as imagens de MEV apresentadas, devido ao contraste, foi possível uma melhor visualização das ripas de martensita.

Como a amostra MS1 tem grãos, pacote, blocos e ripas maiores, foi mais fácil de visualizar essas estruturas. Na Figura 66.a, observou-se dois blocos (indicados pelas setas em laranja): um em contraste escuro e um em contraste claro. Observando cada bloco individualmente (vide bloco inferior, em contraste mais claro), notou-se que as ripas são alinhadas paralelamente entre si, alongadas na mesma direção de alongamento do bloco e que se têm duas tonalidades de cinza claro dentro de um mesmo bloco. Ou seja, embora a técnica não forneça os índices das direções cristalográficas (como na técnica de EBSD), a imagem

indicou que as ripas no interior de um bloco têm duas direções cristalográficas muito próximas entre si. Apesar da teoria mais estabelecida descrever as ripas no interior de um bloco como paralelas entre si, ou seja, que todas as ripas de um bloco têm a mesma variante de direção, estudos mais recentes, utilizando técnicas de caracterização mais modernas e acuradas, mostraram que algumas variantes têm uma desorientação de baixo ângulo ( $\sim 10^\circ$ ) entre si, e que por isso elas se apresentam em pares dentro de um mesmo bloco, ou seja, um bloco pode apresentar dois conjuntos de variante de direção (conforme ilustração da Figura 67.a). [2, 48, 49] Aparentemente o mesmo ocorre nos blocos da amostra MS2C, no entanto, é mais difícil de visualizar pois a amostra apresentou blocos e ripas menores.

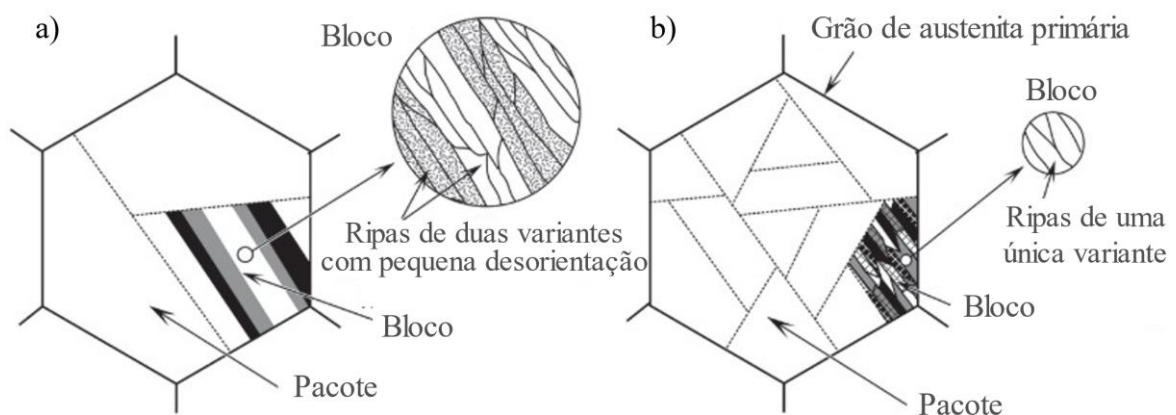
Figura 66 – Imagem de FIB/iCC da amostra s) MS1, b) MS2C e MS3 solubilizadas a 1200 °C por 1h e envelhecidas a 480 °C por 6 h. Amostras como polidas



FONTE: a autora.

O contraste nas imagens indica diferentes orientações cristalográficas. Amostra MS1 apresentou blocos e ripas maiores. Setas em laranja indicam blocos, setas em amarelo indicam ripas de martensita no interior de blocos. Setas em verde indicam austenita retida (AR).

Figura 67 – Ilustração esquemática mostrando a estrutura de ripas de martensita em ligas de a) baixo teor de carbono (0–0,4%C) e b) alto teor de carbono (0,6%C)



FONTE: [49].

Aços livres de carbono ou com baixo teor apresentam blocos contendo até duas variantes cristalográficas com pequena desorientação entre si. Aços com alto teor de carbono apresentam mais blocos com variantes diferentes, mas contendo ripas de uma única variante.

Na amostra MS3 (Figura 66.c), a austenita retida (indicada pelas setas em verde), tanto a com morfologia de filmes quanto a distribuída em blocos (regiões maiores da ordem de 30  $\mu\text{m}$ ) parecem ter mesma ou similar orientação cristalográfica, pois tiveram mesmo contraste. Além disso, na amostra MS3, diferente da MS1 e MS2C, dentro de cada bloco observou-se apenas um único contraste, sugerindo que todas as ripas contidas dentro de um bloco têm a mesma variante cristalográfica. Os mesmos autores que indicaram presença de ripas com duas variantes dentro de blocos de aços martensíticos livres de carbono indicaram que aços com maiores teores de carbono apresentam blocos contendo apenas uma única variante (Figura 67.b) conforme também foi observado na amostra MS3. [49] Os autores também afirmam que aços livres de carbono apresentam pacotes com blocos de até três diferentes orientações (das 6 possíveis variantes) e os aços com maiores teores de carbono apresentam pacotes com blocos contendo todas as 6 possíveis variantes. No entanto, isso não foi observado nos resultados da amostra MS3, pois, tanto nas imagens de FIB/iCC (Figura 66.c) quanto nas imagens de EBSD da amostra solubilizada (Figura 52.c), a microestrutura indica menos variação de orientações do que as amostras MS1 e MS2C.

A Figura 68 apresenta as imagens de BF-TEM, HRTEM e SAED (inserido) no eixo de zona  $[111]_M$  da amostra MS2C solubilizada a 1200 °C (0 h) e envelhecida a 480 °C por 3 h e 6 h. Conforme aumenta o tempo de envelhecimento (comparar imagens de BF-TEM) ocorre um aumento no tamanho das ripas de martensita e uma diminuição na densidade de discordâncias.

Segundo a literatura, durante os estágios iniciais do envelhecimento, usualmente ocorre uma diminuição na densidade de discordâncias e um rearranjo destas na microestrutura como parte da reação de recuperação da matriz martensítica. As imagens de MET das amostras envelhecidas não apresentaram esses emaranhados de discordâncias, o que sugere que ocorreu essa recuperação da martensita e rearranjo das discordâncias. [60]

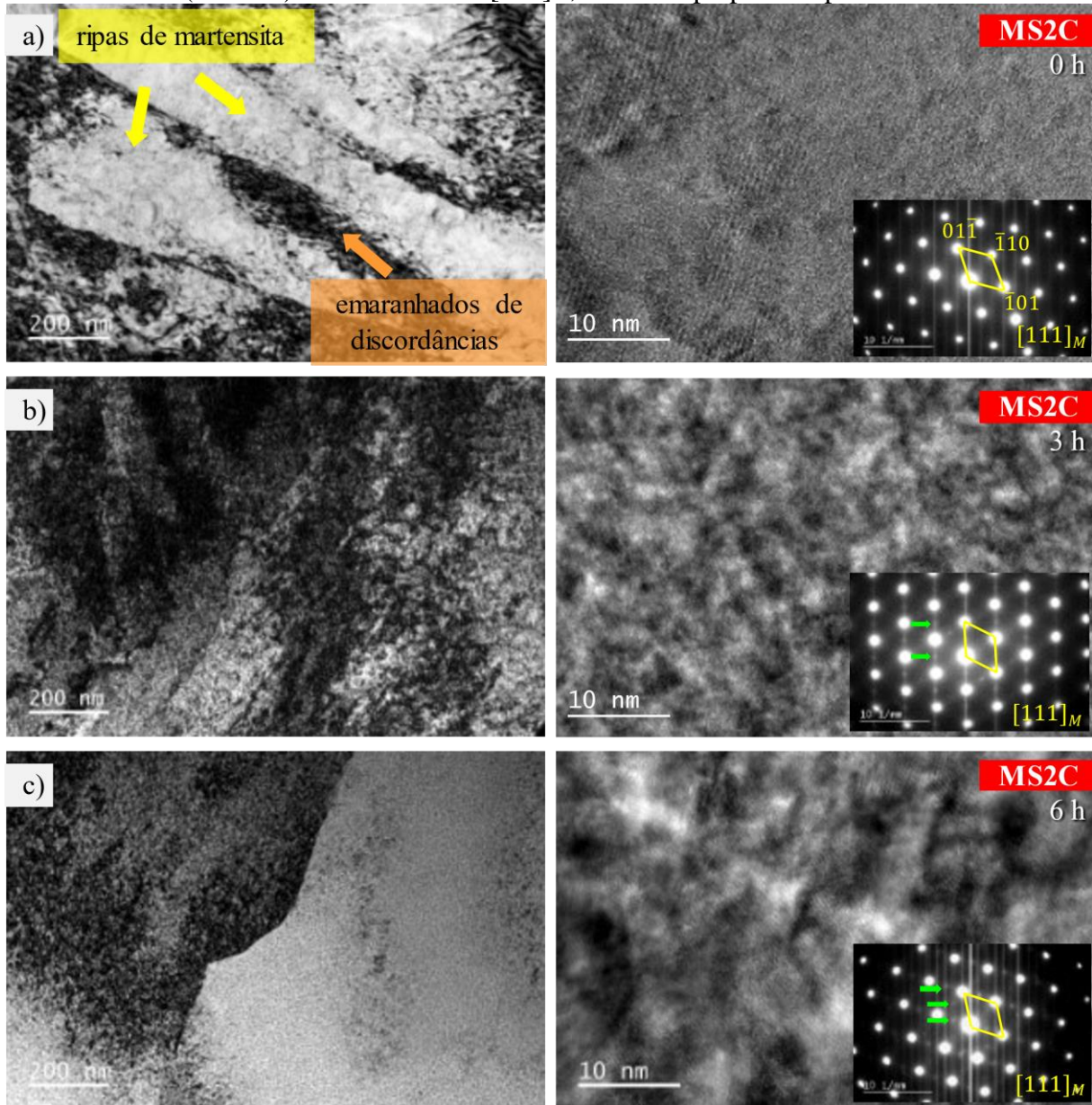
Comparando também as imagens de HRTEM ao longo do tempo de envelhecimento, foi possível notar que, na amostra MS2C não-envelhecida (Figura 68.a), toda a região da imagem tem mesmo contraste, enquanto no envelhecimento por 3 h (Figura 68.b) a imagem apresenta regiões com contrastes claros e escuros (Figura 68.b), e no envelhecimento por 6 h a imagem apresenta regiões ligeiramente maiores ainda com contrastes claros e escuros (Figura 68.c).

As imagens de HRTEM revelam a estrutura atômica no espaço real. Utilizando softwares de processamento de imagens, é possível selecionar áreas/regiões de interesse (*Region Of Interest* – ROI) em uma imagem de HRTEM e, a partir dessas regiões, calcular a



transformada de Fourier (*Fast Fourier Transform* – FFT), que gera uma imagem representativa que é equivalente ao espaço recíproco desta região selecionada. [110, 131]

Figura 68 – Imagem de MET da amostra MS2C a) não-envelhecida, b) envelhecida a 480 °C por 3 h e c) envelhecida a 480 °C por 6 h. BF-TEM (esquerda), HRTEM (direita) e SAED (inserida) no eixo de zona  $[111]_M$ , amostras preparadas por FIB



FONTE: a autora.

Evolução microestrutural da amostra MS2C em função do tempo de envelhecimento. Ripas de martensita aumentam de tamanho e discordâncias desaparecem conforme o tempo de envelhecimento aumenta. Imagem de HRTEM mostra a presença de contrastes claros e escuros devido à presença de regiões com diferentes orientações cristalográficas entre si, possivelmente associados à presença de precipitados formados no envelhecimento.

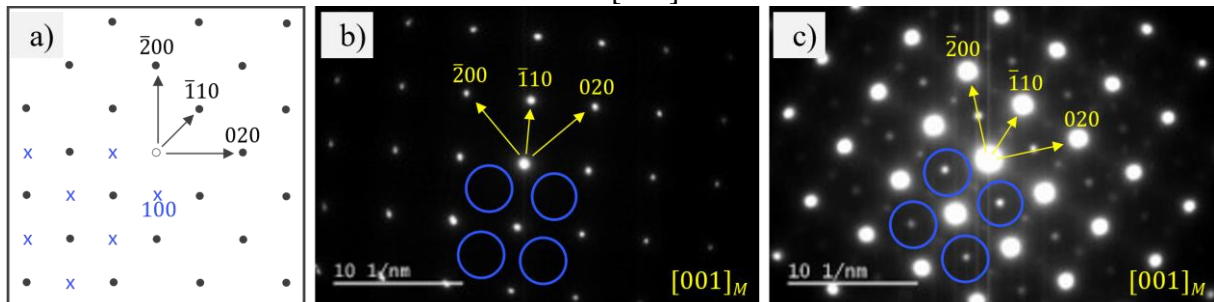
Ao gerar as FFTs de diversas regiões, claras e escuras, não se observou um padrão na mudança do espaço recíproco. Isso indica que não é possível assumir, por exemplo, que regiões claras/escuras representam precipitados. Mas pode-se afirmar que, pelas imagens das amostras

envelhecidas apresentarem diversas regiões de contraste distintos, elas contêm diversas regiões com orientação cristalográfica diferente, o que possivelmente é devido à presença de precipitados. Essas regiões ainda serão mais bem exploradas no texto adiante. Mas a interpretação e comparação entre as imagens da Figura 68 é pertinente para mostrar que há de fato uma evolução microestrutural, na escala nanométrica, em função do tempo de envelhecimento nas amostras, que não era observável nas imagens de MO e MEV.

Para fazer uma comparação entre as amostras, as imagens (tanto BF-TEM quanto HRTEM) foram cuidadosamente obtidas para um mesmo eixo de zona, neste caso, na direção perpendicular ao plano [111] da matriz (inseridos nas imagens da Figura 68). As linhas em amarelo indicam a célula unitária da matriz CCC. Note que, nas amostras envelhecidas por 3 h e 6 h (Figura 68.b e da Figura 68.c) surgem reflexões extras no padrão de difração de elétrons (indicados pelas setas em verde). Essas reflexões sugerem a presença de uma ou mais segunda fase.

Devido ao fator de estrutura igual a zero e dependendo da orientação do cristal, algumas reflexões são cinematicamente proibidas e não aparecem no padrão de difração de elétrons. No entanto, por causa de eventos de espalhamento dinâmico (quando feixe difratado de um cristal atua como um feixe incidente em outro cristal), essas reflexões podem ocasionalmente acontecer. Isso ocorre por exemplo, no caso de materiais CCC, nas reflexões da família de planos {100} no eixo de zona  $[001]_M$ . [110, 132] Como as reflexões dos possíveis precipitados das amostras envelhecidas estavam em posições equivalentes a reflexões proibidas, para mais de um eixo de zona observado, foi realizado difração de elétrons nos eixos  $[001]_M$  da amostra não-envelhecida e das amostras envelhecidas. A Figura 69.a apresenta padrão de difração de elétrons teórico da estrutura CCC, indicando os spots de reflexão proibida (indicado pelas cruzes em azul). Note que, no padrão de difração de elétrons da amostra MS2C não-envelhecida (Figura 69.b) não há reflexões nos spots equivalentes às reflexões proibidas (indicado pelos círculos em azul). Reflexões não foram observadas mesmo variando o brilho e contraste do padrão de difração em software especializado. Isso indica que, as reflexões observadas no padrão de difração de elétrons da amostra MS2C envelhecida por 6 h (Figura 69.c) em spots equivalentes aos spots de reflexões proibidas, são de fato referentes a uma segunda fase formada durante o envelhecimento.

Figura 69 – Padrão de difração de elétrons da a) estrutura CCC (simulado), b) amostra MS2C não-envelhecida e da c) amostra MS2C envelhecida a 480 °C por 6 h para o eixo de zona [001]



FONTE: a autora.

Cruzes indicam spots de reflexões proibidas para um cristal CCC no eixo de zona [001]. Círculos em azul indicam os spots no padrão de difração de elétrons da amostra MS2C equivalente aos spots de reflexões proibidas. Não há reflexão na amostra inicial (não-envelhecida).

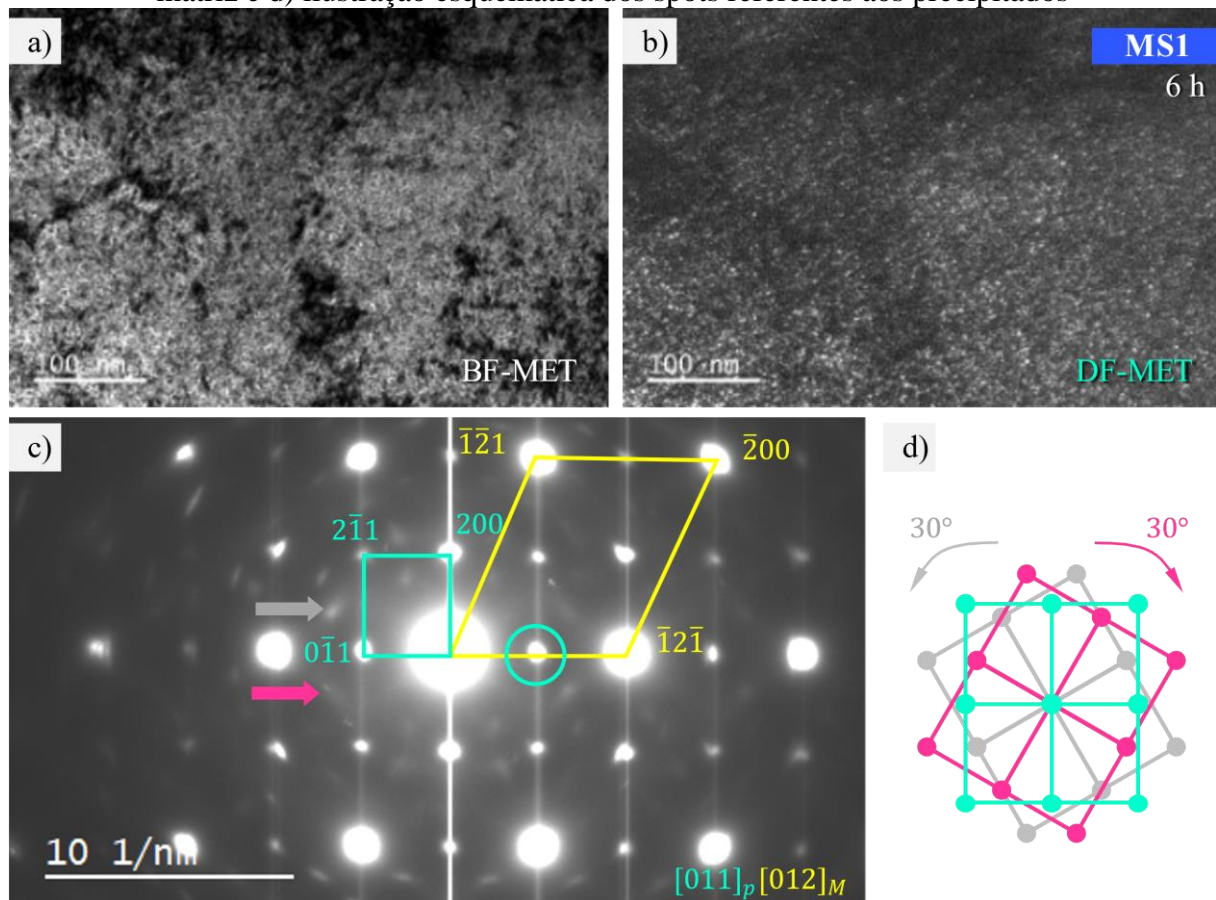
As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em cinco composições/condições: MS1 envelhecida por 6 h, MS2C não-envelhecida, MS2C envelhecida por 3 h, MS2C envelhecida por 6 h e MS3 envelhecida por 6 h (todos envelhecimentos realizados a 480 °C). A seleção de composições/condições foi necessária, pois, era experimentalmente inviável realizar MET em todas as composições e condições deste trabalho. Assim, selecionou-se as amostras MS1, MS2C e MS3 no maior tempo de envelhecimento (6 h) a fim de estudar a influência do molibdênio, que nas análises prévias havia indicado grande influência nas transformações de fases. Além disso, escolheu-se o tempo de envelhecimento de 6 h esperando-se ter precipitados maiores do que nas amostras de 3 h, o que poderia facilitar na caracterização. E, no caso da amostra MS2C, selecionou-se também amostras na condição não-envelhecida e envelhecida por 3 h, a fim de estudar a influência do tempo de envelhecimento. As figuras a seguir apresentam imagens de BF-TEM, DF-TEM, HRTEM e padrões de difração das amostras. As imagens de DF-TEM foram as que melhor elucidaram sobre a distribuição, tamanho e geometria dos precipitados. Em cada amostra, foram realizadas análises em uma mesma região variando os eixos de zona [001], [011] e [111], a fim de estabelecer uma metodologia sistemática para caracterização dos precipitados. Foi gerado SAED e HRTEM em cada um dos três eixos de zona, no entanto, imagens de BF-TEM e DF-TEM não eram possíveis de serem realizadas em alguns eixos, pois, nessas situações, devido à inclinação da amostra na câmara, não era possível inserir a abertura.

#### 4.3.1 Amostra MS1 (7,5%Mo) envelhecida a 480 °C por 6 h

A Figura 70 apresenta as imagens de BF-TEM, DF-TEM e SAED no eixo de zona [012] da matriz e [011] dos precipitados da amostra MS1 solubilizada a 1200 °C e envelhecida a

480 °C por 6 h. A Figura 70.b mostra o DF-TEM da reflexão  $(01\bar{1})$  dos precipitados (indicada no padrão de difração pelo círculo em ciano), identificados como sendo a fase  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  de estrutura cristalina ortorrômbica. Os precipitados apresentaram diâmetro médio de partícula igual a  $1,7 \pm 0,8$  nm e fração volumétrica de 2,3%. A relação de orientação encontrada entre a matriz e os precipitados  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  foi  $(01\bar{1})_p // (\bar{1}2\bar{1})_M$ ,  $[011]_p // [012]_M$ .

Figura 70 – Amostra MS1 envelhecida a 480 °C por 6 h a) Imagem de BF-TEM b) Imagem de DF-TEM dos precipitados, c) SAED no eixo de zona  $[011]$  do precipitado e  $[012]$  da matriz e d) ilustração esquemática dos spots referentes aos precipitados



FONTE: a autora.

Imagem de DF-TEM mostra os precipitados iluminados, foi selecionada reflexão do plano  $(01\bar{1})$  identificado pelo círculo em ciano. Linhas em ciano indicam a célula unitária referente aos precipitados, linhas em amarelo indicam a célula primária referente à matriz. Setas em cinza e rosa indicam spots referente aos precipitados com rotação de 30° da célula unitária.

Foram observadas diversas outras reflexões, como por exemplo as indicadas pelas setas em cinza e rosa na Figura 70.c. Analisando o padrão de difração conjuntamente com FFTs de imagens de HRTEM, foi identificado que essas reflexões correspondem a rotações da célula unitária da fase  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  em  $\pm 30^\circ$ , conforme ilustrado na Figura 70.d. Por exemplo, em amostras policristalinas contendo cristais em todas as direções, há centenas de outras rotações e o padrão de difração se apresenta na forma de anéis discretos, ou seja, neste caso, o padrão de difração

indica que os precipitados  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  estão distribuídos na matriz em pelo menos três orientações diferentes. [110, 133, 134]

#### 4.3.2 Amostra MS2C (11%Mo) envelhecida a 480 °C por 3 h

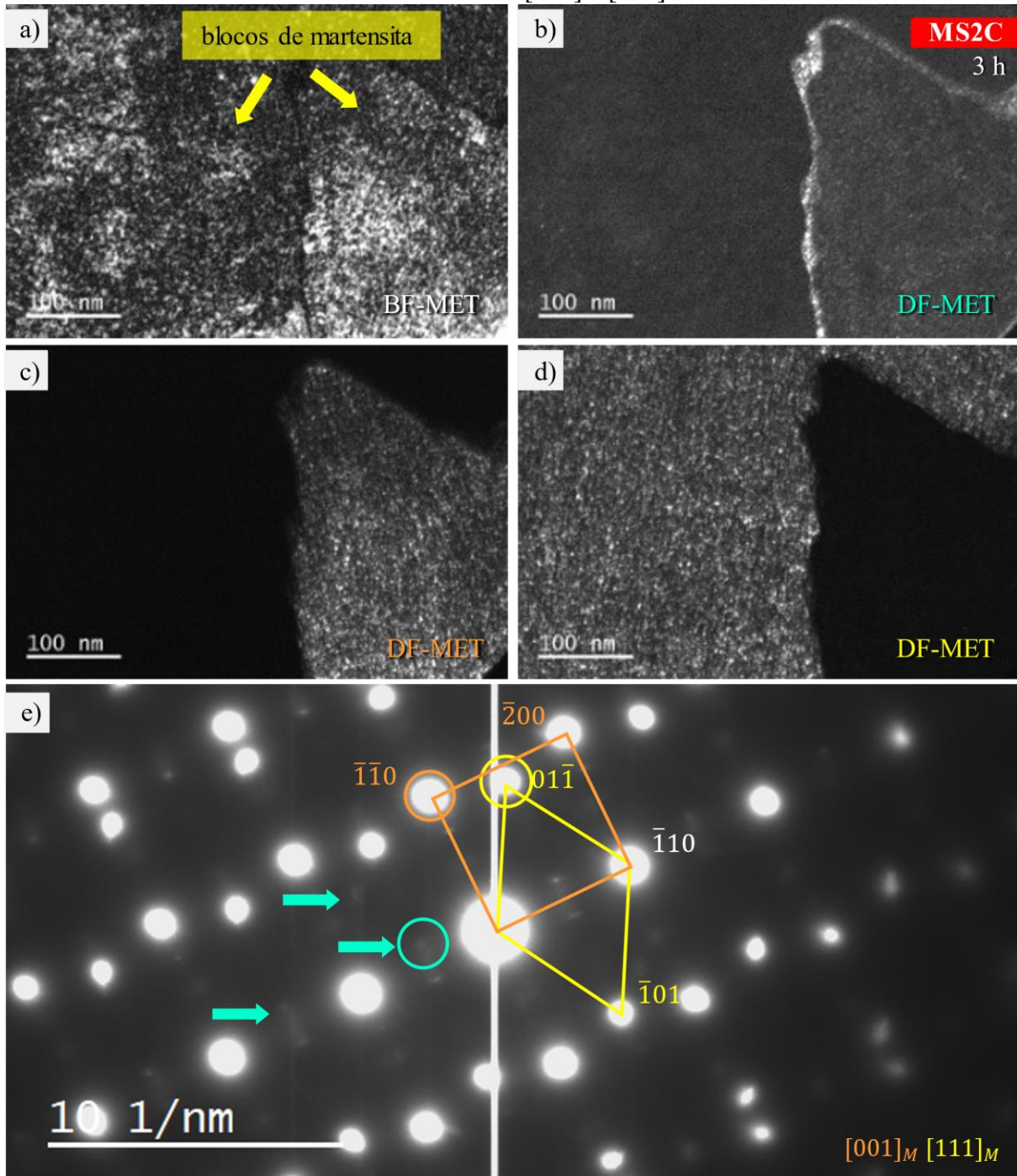
A Figura 71 apresenta as imagens de BF-TEM, DF-TEM e SAED em dois eixos de zona da amostra MS2C solubilizada a 1200 °C e envelhecida a 480 °C por 3 h. A Figura 71.a mostra o DF-TEM de uma reflexão desconhecida do precipitado, indicada no padrão de difração (Figura 71.e) pelo círculo em ciano. Nesta região da amostra foram encontrados dois blocos de martensita vizinhos e ambos em eixo de zona. A Figura 71.c mostra o DF-TEM da reflexão  $(\bar{1}\bar{1}0)$  do bloco que está no eixo de zona  $[001]_M$  (indicada no padrão de difração pelo círculo em laranja) e a Figura 71.d mostra o DF-TEM da reflexão  $(01\bar{1})$  do bloco que está no eixo de zona  $[111]_M$  (indicada no padrão de difração pelo círculo em amarelo). Como ambos os blocos de martensita estão no eixo de zona pode-se afirmar que elas são paralelas entre si.

A Figura 71.b apresenta grande distribuição de precipitados no contorno da ripa, mais do que no interior desta. Isso indica que pode ter ocorrido nucleação de precipitados preferencialmente em contornos de ripas, embora, esta tenha sido a única região que foi observado esse comportamento, dentre as quatro amostras envelhecidas e entre os diversos eixos de zonas observados. Stiller et al. afirmam que após 1 a 2 horas de envelhecimento, precipitados ricos em molibdênio nucleiam na interface de precipitados  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  com a matriz e também nos contornos de ripas de martensita. [135] Niu et al. também observaram esse comportamento em experimentos utilizando APT. [16] Eles explicam que, nos estágios iniciais do envelhecimento, durante a formação dos *clusters* ricos em níquel e titânio (que formarão  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ), os átomos de molibdênio são rejeitados dessas regiões. Devido à baixa difusividade do molibdênio na matriz a 480 °C e, por causa de a maioria dos possíveis sítios de nucleação e caminhos de difusão (como contornos de grão/bloco/ripa e discordâncias) estarem ocupados, não ocorre nucleação de precipitados ricos em molibdênio nesses estágios iniciais. Mas, com o passar do tempo de envelhecimento, por causa do acúmulo de átomos de molibdênio na matriz, os precipitados ricos em molibdênio começam a nuclear nas regiões de interface e contornos de ripas. [16]

Além disso, parece haver uma relação entre orientação dos precipitados com a orientação da matriz, pois, a reflexão utilizada para gerar a imagem de DF-TEM estava associada à orientação  $[001]$  da matriz, e a imagem de DF-TEM ilumina precipitados apenas na ripa referente à orientação que está associado (vide interior do bloco à direita na Figura 71.b). Neste caso, isso sugere que os precipitados são coerentes ou semicoerentes com a matriz.



Figura 71 – Amostra MS2C envelhecida a 480 °C por 3 h a) Imagem de BF-TEM b) Imagem de DF-TEM dos precipitados, c) Imagem de DF-TEM de um bloco da matriz no eixo de zona [001], d) Imagem de DF-TEM de outro bloco da matriz no eixo de zona [111] e e) SAED nos eixos de zona [011] e [111] da matriz

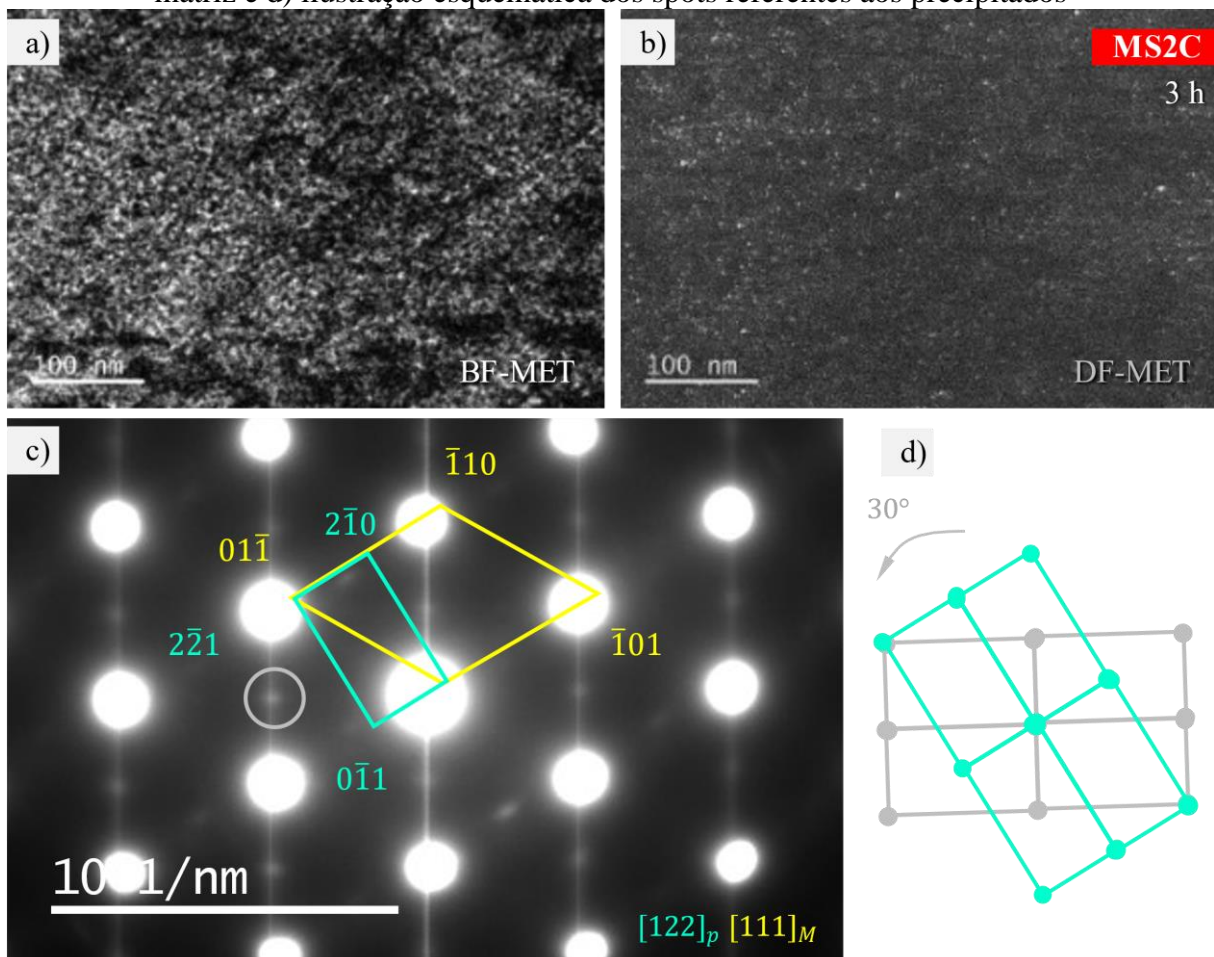


FONTE: a autora.

Região da amostra contendo duas ripas de martensita com direções cristalográficas diferentes entre si e ambas alinhadas com o feixe de elétrons. Círculos indicam reflexões onde foram feitas as respectivas imagens de DF-TEM, laranja para a matriz no eixo [001], amarelo para a matriz no eixo [111] e ciano para o precipitado (eixo de zona desconhecido). Linhas indicam a células unitárias. Flechas em ciano indicam reflexões referentes aos precipitados presentes.

A Figura 72 apresenta as imagens de BF-TEM, DF-TEM e SAED no eixo de zona [111] da matriz e [122] dos precipitados ainda da amostra MS2C solubilizada a 1200 °C e envelhecida a 480 °C por 3 h. A Figura 72.b mostra o DF-TEM da reflexão  $(2\bar{2}1)$  dos precipitados (indicada no padrão de difração pelo círculo em ciano), identificados com uma estrutura cristalina hexagonal, podendo ser do tipo  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  ou  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ . Os precipitados apresentaram diâmetro médio de partícula igual a  $1,5 \pm 0,7$  nm e fração volumétrica de 1,4%. A relação de orientação encontrada entre a matriz e os precipitados hexagonais foi  $(01\bar{1})_p // (2\bar{2}1)_M$ ,  $[122]_p // [111]_M$ . Similar ao que foi observado no padrão de difração da amostra MS1, foi identificada rotações da célula unitária em  $-60^\circ$ , conforme ilustrado na Figura 72.d.

Figura 72 – Amostra MS2C envelhecida a 480 °C por 3 h a) Imagem de BF-TEM b) Imagem de DF-TEM dos precipitados, c) SAED no eixo de zona [122] do precipitado e [111] da matriz e d) ilustração esquemática dos spots referentes aos precipitados



FONTE: a autora.

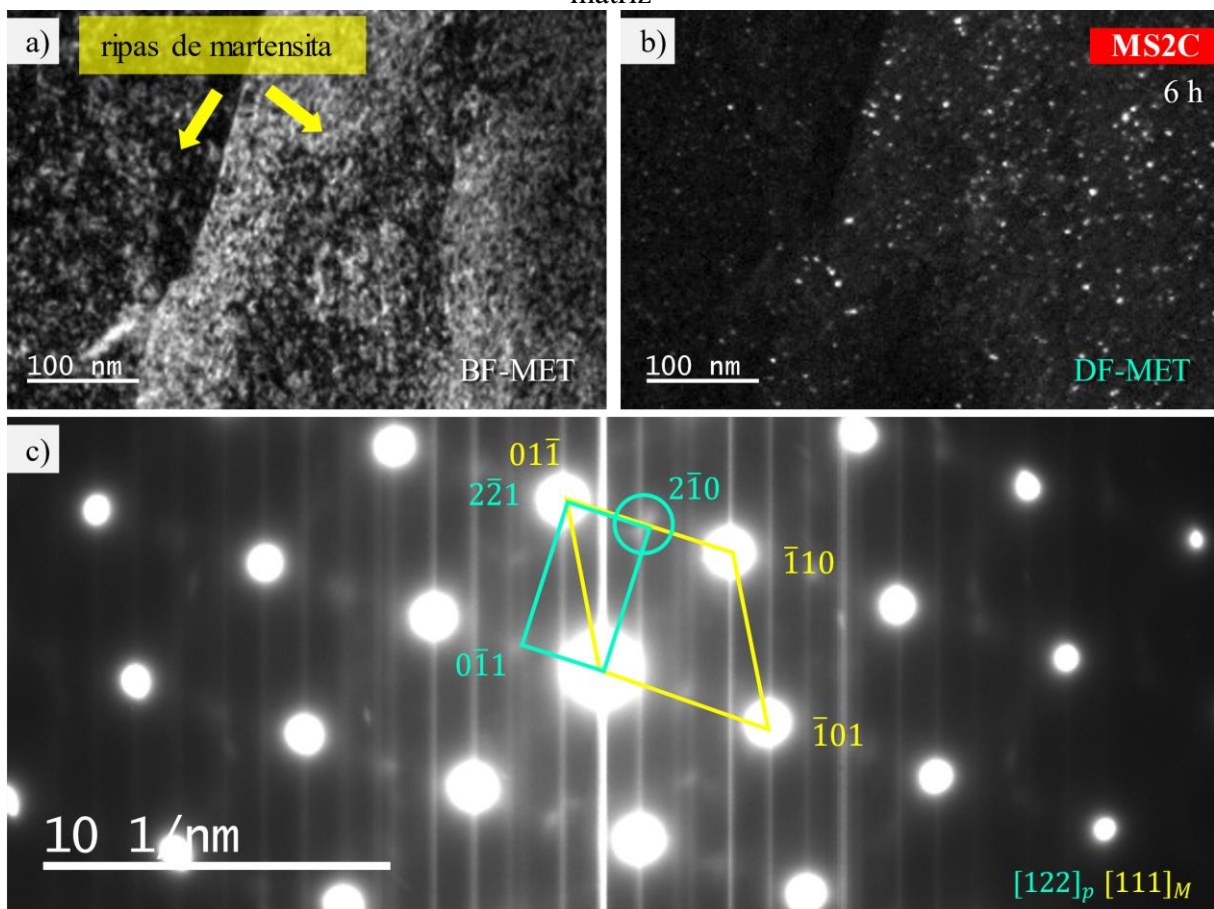
Círculo indica a reflexão onde foi realizada a imagem de DF-TEM. Linhas indicam as células unitárias da matriz (amarelo) e precipitados (ciano).



### 4.3.3 Amostra MS2C (11%Mo) envelhecida a 480 °C por 6 h

A Figura 73 apresenta as imagens de BF-TEM, DF-TEM e SAED no eixo de zona [111] da matriz e [122] dos precipitados da amostra MS2C solubilizada a 1200 °C e envelhecida a 480 °C por 6 h. A Figura 73.b mostra o DF-TEM da reflexão  $(2\bar{1}0)$  dos precipitados (indicada no padrão de difração pelo círculo em ciano), identificados como uma estrutura cristalina hexagonal, podendo ser do tipo  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  ou  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ . A relação de orientação encontrada entre a matriz e os precipitados hexagonais foi  $(01\bar{1})_p // (2\bar{2}1)_M$ ,  $[122]_p // [111]_M$ . O padrão de difração obtidos para amostra MS2C envelhecida por 6 h (Figura 73.c) apresenta as mesmas reflexões observadas no padrão de difração da mesma amostra envelhecida por 3 h (Figura 72c), bem como a rotação da célula unitária em  $-60^\circ$ . Isso sugere que ambas contêm o mesmo tipo de precipitados.

Figura 73 – Amostra MS2C envelhecida a 480 °C por 6 h a) Imagem de BF-TEM b) Imagem de DF-TEM dos precipitados e c) SAED no eixo de zona [122] do precipitado e [111] da matriz



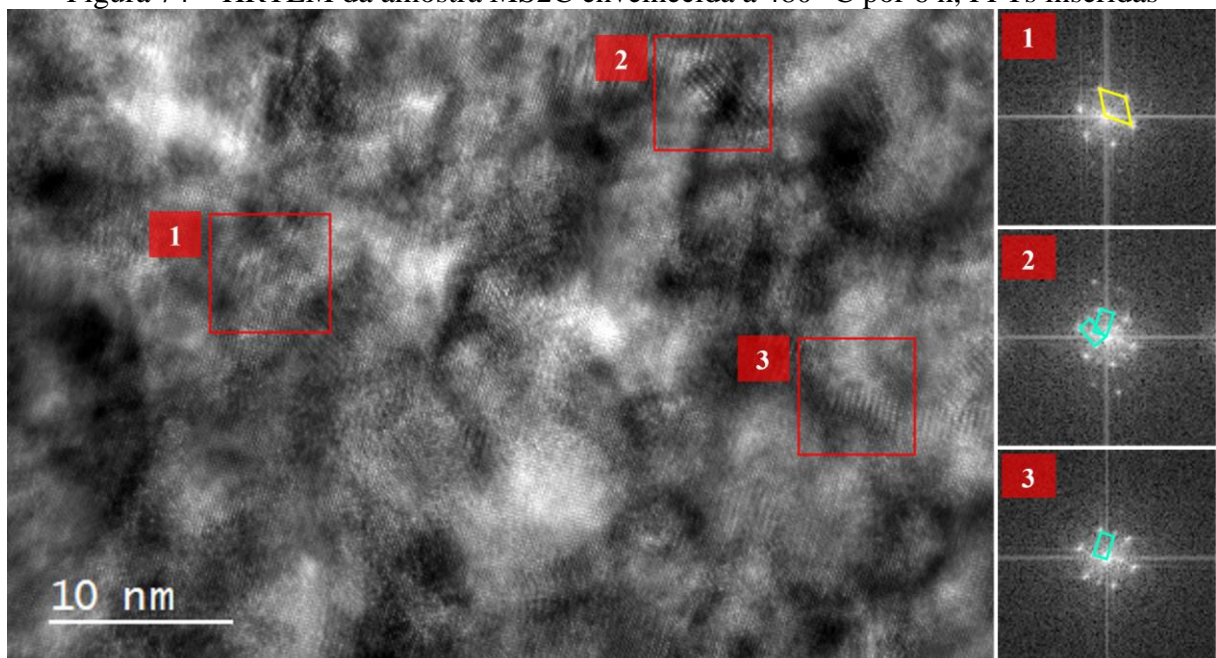
FONTE: a autora.

Imagem de DF-TEM mostra os precipitados iluminados, foi selecionada reflexão referente ao plano  $(2\bar{1}0)$  identificado pelo círculo em ciano. Linhas em ciano indicam a célula unitária referente aos precipitados, linhas em amarelo indicam a célula primária referente à matriz.

A Figura 73 também mostra duas ripas de martensita, ambas na direção [111]. Como pode ser observado na imagem de DF-TEM (Figura 73.b), os precipitados parecem estar distribuídos aleatoriamente e não há indícios de nucleação preferencial.

A Figura 74 apresenta imagem de HRTEM da mesma região e ainda no eixo de zona [111] da matriz e [122] dos precipitados da amostra MS2C solubilizada a 1200 °C e envelhecida a 480 °C por 6 h. Foram selecionadas três áreas/regiões de interesse (ROIs) onde foi calculada as respectivas FFTs. A ROI número 1 representa uma região da matriz não contendo precipitado, com reflexões apenas da matriz (célula unitária está indicada pelas linhas em amarelo na respectiva FFT), as ROIs número 2 e número 3 foram selecionadas em dois precipitados, com células unitárias indicadas pelas linhas em ciano nas respectivas FFTs. O precipitado da ROI número 2 tem formato arredondado e diâmetro de aproximadamente 4 nm, além disso, na FFT foi possível observar uma rotação na célula unitária, indicando mais de uma orientação. Isso pode ser devido à presença de dois precipitados muito próximos entre si com mesma estrutura e orientações diferentes. O precipitado da ROI número 3 tem formato levemente alongado com dimensões de aproximadamente 2 x 4 nm. Ambos precipitados apresentaram interface precipitado-matriz difusa, não tendo uma borda bem definida.

Figura 74 – HRTEM da amostra MS2C envelhecida a 480 °C por 6 h, FFTs inseridas

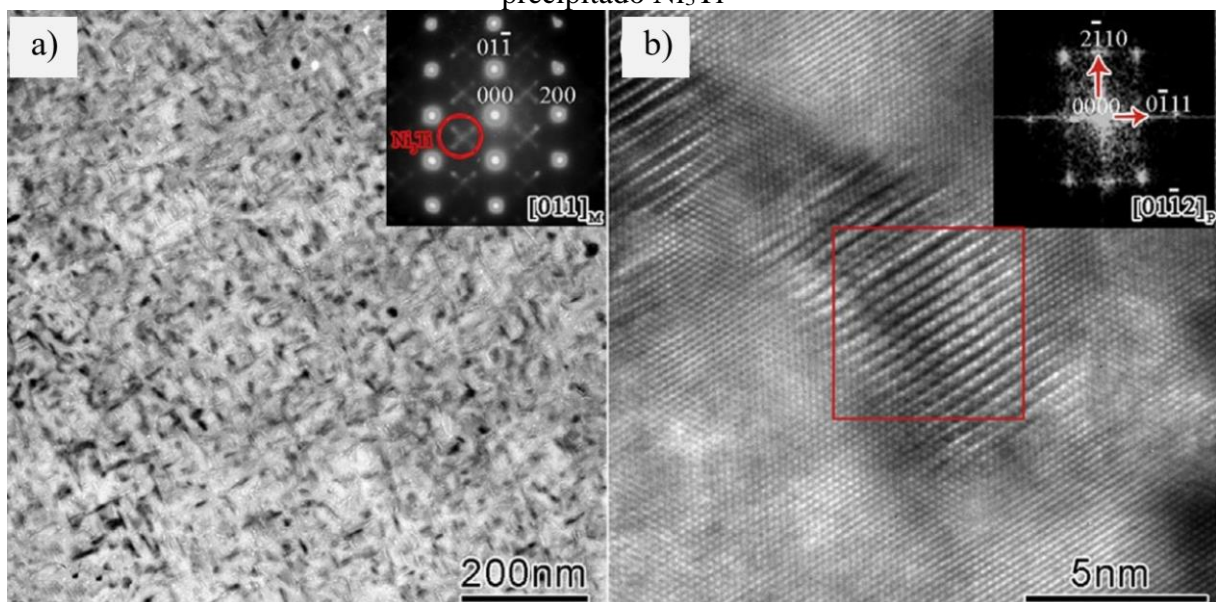


FONTE: a autora.

Cada retângulo em vermelho da indica uma região/área de interesse (ROI) onde foi calculada a FFT. As FFTs referentes a cada uma das regiões estão à direita. Linhas em amarelo indicam célula unitária da matriz martensítica, linhas em ciano indicam célula unitária dos precipitados.

Niu et al. também realizaram experimentos de microscopia eletrônica de transmissão em aços maraging Fe-17,7%Ni-15,0%Co-6,6%Mo-1,0%Ti e obtiveram imagens de BF-TEM e HRTEM dos precipitados, apresentadas na Figura 75. Os precipitados que eles observaram na imagem de BF-TEM (Figura 75.a) tem morfologia de agulhas, diferentemente do que foi observado nas imagens de BF-TEM das amostras deste trabalho, tanto para tempo de envelhecimento de 3 h quanto de 6 h. O precipitado apresentado na imagem de HRTEM (Figura 75.b) segue essa morfologia de agulha e tem dimensões da ordem de 5 x 8 nm, aproximadamente 2x maior do que os precipitados que conseguimos detectar nas imagens de HRTEM da amostra MS2C envelhecida nesta mesma temperatura por 6 h (Figura 74). No entanto, eles observaram FFT do precipitado (inserida na Figura 75.b) igual a que foi observada nas ROIs número 2 e 3 da Figura 74. Eles fizeram um trabalho extenso nessas ligas, estudando as fases formadas ao longo do tempo de envelhecimento de 10 min a 96 h e afirmam que o precipitado observado é do tipo  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , pois, além de confirmarem a estrutura hexagonal através da microscopia eletrônica de transmissão, eles também observaram por APT que esses precipitados em formatos de agulha eram ricos em níquel e titânio. [16]

Figura 75 – Amostras de aço maraging Fe-17,7%Ni-15,0%Co-6,6%Mo-1,0%Ti envelhecidas a 480 °C por 4 h, a) BF-TEM e SAED do eixo de zona  $[011]_M$  b) HRTEM e FTT do precipitado  $\text{Ni}_3\text{Ti}$



FONTE: [16].

As distâncias interplanares medidas experimentalmente para a fase do precipitado foram 3,43 nm, 2,27 nm e 1,87 nm para os planos  $(0\bar{1}1)$ ,  $(2\bar{1}0)$  e  $(2\bar{2}1)$ , respectivamente. Essas medidas, conjuntamente com os padrões observados na imagem de SAED e nas FTTs, indicam fortemente que a fase tem estrutura hexagonal. Dentre as possíveis fases hexagonais, a partir

dos valores medidos de distância interplanar e dos resultados consistentes apresentados por Niu et al., é mais provável que a fase hexagonal encontrada seja  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  ou  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ , uma vez que estas têm distâncias interplanares mais próximas da distância medida (os valores de distâncias interplanares de todas as fases pode ser encontrado no ANEXO B) e porque os precipitados apresentaram morfologia mais arredondada. Como a literatura vem sugerindo que as fases intermetálicas formam solução sólida entre si, a indexação mais adequada para os precipitados presentes, na amostra MS2C envelhecida por 3 h e 6 h, seria  $\text{Fe}_2(\text{Mo,Ti})$ . [86, 120]

A Tabela 10 apresenta os valores de diâmetro médio, mínimo, máximo, quantidade e fração volumétrica de precipitados da amostra MS2C envelhecida a 480 °C por 3 h e 6 h. Os valores foram calculados por estereologia quantitativa em imagens de DF-TEM posicionadas no eixo de zona [111] da matriz. A amostra envelhecida por 6 h apresentou precipitados maiores e em maior quantidade. Os números referentes à amostra envelhecida por 6 h indicam que havia precipitados de diversos tamanhos e com tamanhos muito diferentes entre si. Estes valores, analisados conjuntamente com os padrões de difração, sugerem que, ambas amostras contêm a mesma fase e que durante o envelhecimento de 3 a 6 horas, ocorreu engrossamento dos precipitados, pois, há precipitados muito pequenos e precipitados muito grandes (cerca de 2x maior do que os maiores precipitados encontrados após o envelhecimento por 3 h).

Tabela 10 – Quantificação de precipitados obtida por estereologia quantitativa em áreas de 520 x 300 nm da amostra MS2C envelhecida a 480 °C \*

Amostra	MS2C – envelhecida por 3 h	MS2C – envelhecida por 6 h
Diâmetro médio de precipitados (nm)	1,5 ± 0,7	3 ± 2
Diâmetro mínimo (nm)	0,8	0,9
Diâmetro máximo (nm)	6,3	14,1
Fração volumétrica	1,4%	1,3%

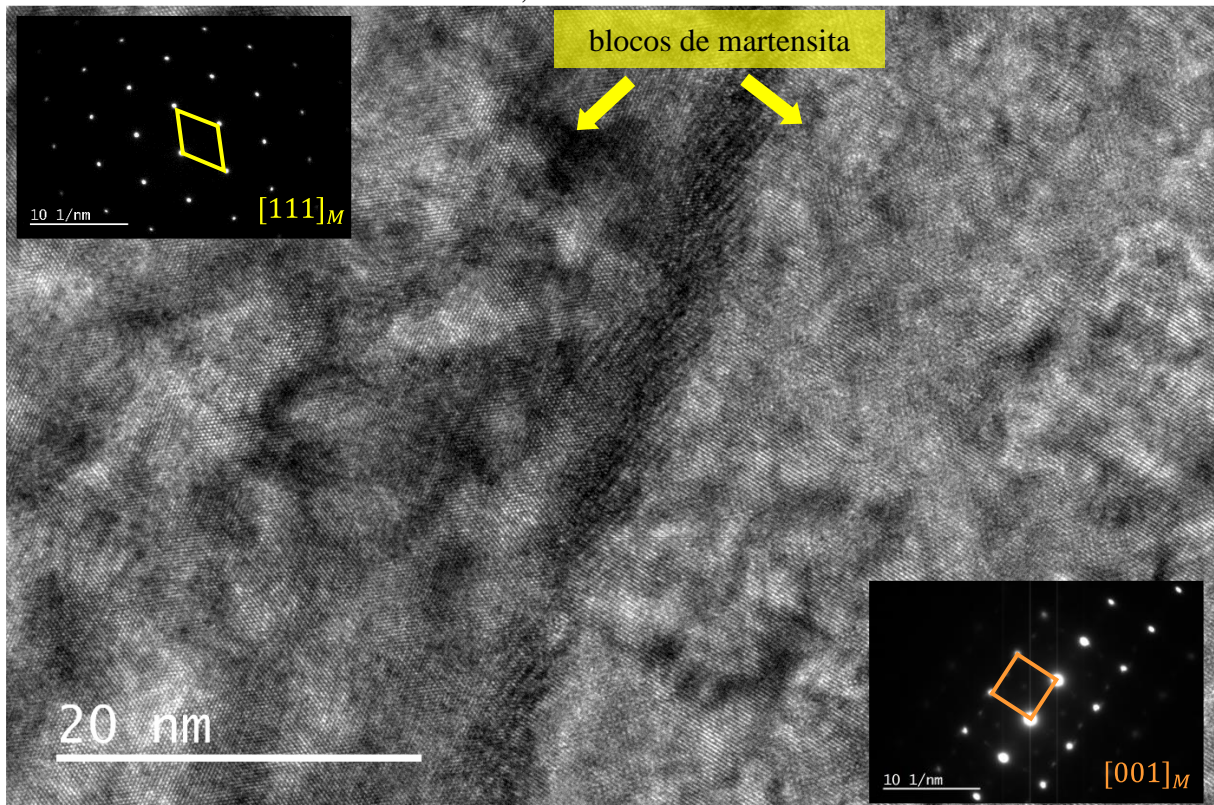
FONTE: a autora.

\*As medidas de quantificação de precipitados devem ser consideradas com cautela, pois, foram realizadas em imagens de MET, que representam a projeção de um volume e as eventuais diferenças de espessuras e de volumes projetados nas diferentes micrografias não foram consideradas.

A Figura 76 apresenta imagem de HRTEM de uma região de contorno de bloco de martensita da amostra MS2C solubilizada a 1200 °C e envelhecida a 480 °C por 6 h. Conforme pode ser observado pelos SAEDs inseridos, novamente, assim como na amostra envelhecida por 3 h (Figura 71), observou-se blocos de martensita vizinhos e paralelos nas direções [111] e [001]. Foi calculado a FFT em diversas regiões da imagem, especialmente na região do contorno de bloco, e não foram encontrados precipitados distribuídos preferencialmente no contorno, diferente do observado para amostra envelhecida por 3 h.



Figura 76 – HRTEM em um contorno de bloco da amostra MS2C envelhecida a 480 °C por 6 h, SAED inseridas



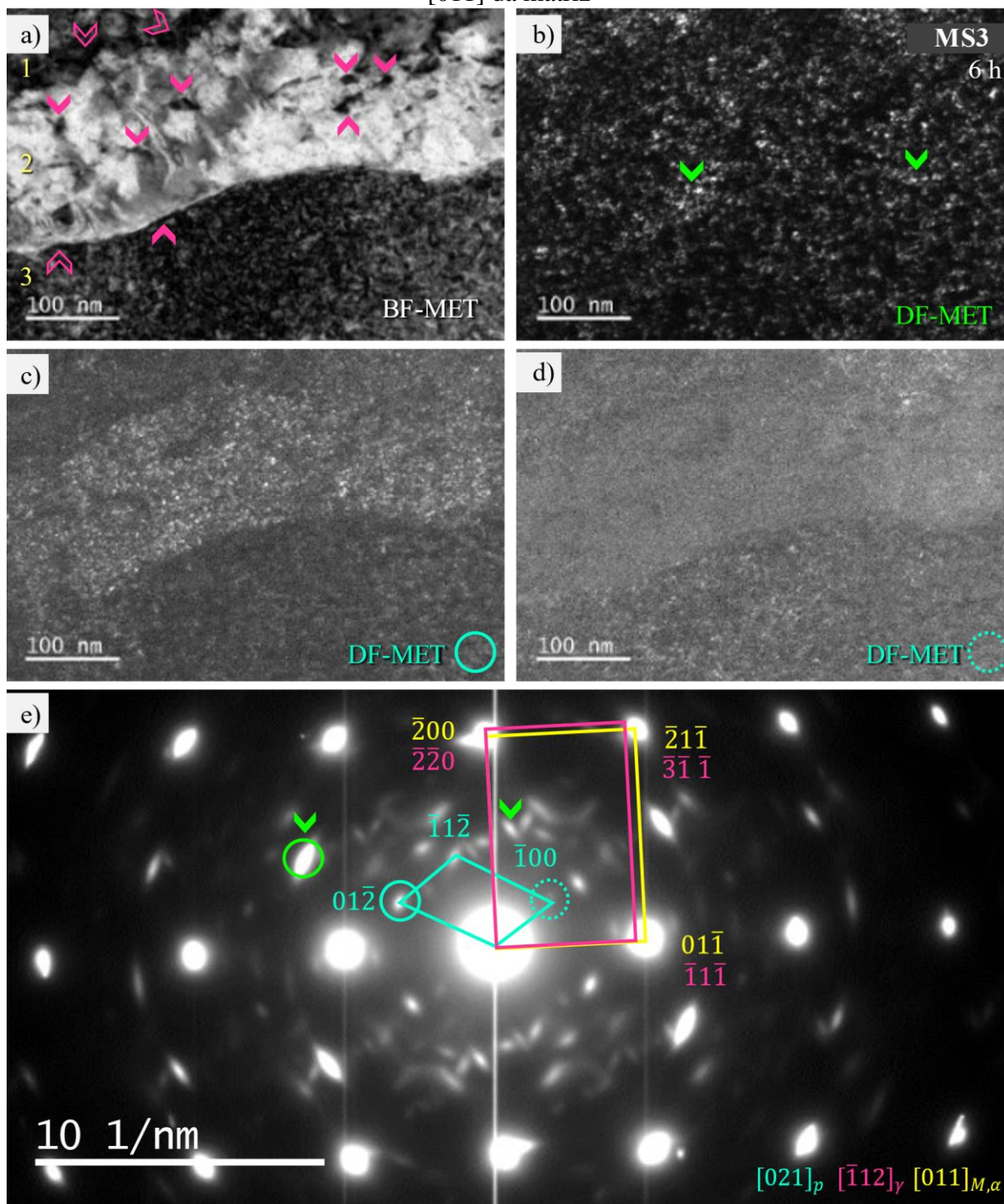
FONTE: a autora.

Imagem mostrando dois blocos paralelos de martensita, à esquerda bloco na direção [111] e à direita bloco na direção [001]. Não foi observado precipitados distribuído no contorno.

#### 4.3.4 Amostra MS3 (15%Mo) envelhecida a 480 °C por 6 h

A Figura 77 apresenta as imagens de BF-TEM, DF-TEM e SAED no eixo de zona [011] da matriz martensítica da amostra MS3 solubilizada a 1200 °C e envelhecida a 480 °C por 6 h. A Figura 77.a mostra três ripas de martensita (indicadas pelos números em amarelo) com mesma orientação cristalográfica e mostra também austenita retida (indicada pelas setas em rosa). As regiões contendo austenita foram identificadas por imagens de DF-TEM da reflexão  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma}$  (não apresentadas aqui). A relação de orientação encontrada entre a martensita e a austenita retida foi do tipo Nishiyama-Wassermann (N-W):  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma} // (01\bar{1})_{M,\alpha}$ ,  $[\bar{1}12]_{\gamma} // [011]_{M,\alpha}$ , que é a mais comum de ser encontrada experimentalmente. [2, 120] Foi possível observar austenita no interior das ripas (setas preenchidas em rosa) com morfologia mais arredondada de dimensões da ordem de 10–25 nm e austenita no contorno de ripa (setas vasadas) ligeiramente maiores 40–80 nm, a imagem de FIB/iCC dessa mesma amostra (Figura 66.c) também mostrou distribuição similar.

Figura 77 – Amostra MS3 envelhecida a 480 °C por 6 h a) Imagem de BF-TEM b), c) e d) Imagem de DF-TEM dos precipitados de três reflexões diferentes, e) SAED no eixo de zona [011] da matriz



FONTE: a autora.

Setas em rosa indicam austenita retida, setas em verde indicam precipitados não indexados, possivelmente do tipo  $Ni_3Mo$ . Círculos indicam reflexões onde foram realizadas as imagens de DF-TEM. Linhas indicam as células unitárias da matriz (amarelo), austenita retida (rosa) e precipitados  $Fe_2(Mo,Ti)$  (ciano).

Como pode ser observado no padrão de difração (Figura 77.e), a amostra MS3 continha dezenas de reflexões de precipitados. Com o auxílio de imagens de HRTEM da região e calculando diversas FFTs (não apresentadas), foi possível identificar pelo menos uma fase

hexagonal no eixo de zona [021], que está indicada no SAED pela célula unitária em ciano. A Figura 77.c e Figura 77.d mostram imagens de DF-TEM das reflexões (01 $\bar{2}$ ) e ( $\bar{1}00$ ) referentes a essa fase hexagonal indexada (indicadas pelos círculos em ciano no padrão de difração). Embora as três ripas de martensitas apresentadas nas imagens contenham mesma direção cristalográfica, os precipitados de uma mesma fase parecem crescer em planos diferentes, cada um associado com uma ripa, a Figura 77.c apresenta precipitados apenas na ripa 2 e a Figura 77.d nas ripas 1 e 3. Isso pode estar associado à presença de ripas de martensita com duas variantes, ripas com mesma família de direção cristalográfica, porém com uma pequena desorientação entre si de  $\sim 10^\circ$ , conforme defendido por Morito et al. e que já foi discutido anteriormente. [49] Os precipitados da Figura 77.c apresentaram diâmetro médio de partícula igual a  $1,7 \pm 0,9$  nm e fração volumétrica de 2,6%. Novamente, a morfologia e distâncias interplanares medidas sugerem que essa fase hexagonal seja do tipo Fe<sub>2</sub>(Mo,Ti). A relação de orientação encontrada entre a matriz e os precipitados hexagonais foi ( $\bar{1}00$ )<sub>p</sub>//( $\bar{2}3\bar{3}$ )<sub>M</sub>, [021]<sub>p</sub>//[011]<sub>M</sub>.

Há também a presença de outro tipo de precipitado (Ni<sub>3</sub>Ti, Ni<sub>3</sub>Mo ou Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>) na amostra MS3. Foram identificadas duas reflexões referentes a esses precipitados desconhecidas, indicadas pelas setas em verde no padrão de difração, as distâncias interplanares medidas para cada uma foram 1,4 e 2,5 nm. Ambas as distâncias estão presentes nas fichas dos compostos Ni<sub>3</sub>Ti e Ni<sub>3</sub>Mo (vide ANEXO B).

A Figura 77.b mostra a imagem de DF-TEM da reflexão indicada pelo círculo verde no padrão de difração. Além de ter uma reflexão com brilho mais intenso, observou-se que os precipitados iluminados na imagem de DF-TEM (Figura 77.b) tinham tamanho e distribuição muito diferente do que a fase hexagonal indexada Fe<sub>2</sub>(Mo,Ti). Os precipitados da Figura 77.c apresentaram morfologia arredondada, diâmetro médio de partícula igual a  $2 \pm 1$  nm, diâmetro mínimo de 0,8 nm, diâmetro máximo de 13,4 nm e fração volumétrica de 4,9%. A maior quantidade de partículas grandes e coexistência de partículas com tamanho variável podem indicar que os precipitados dessa fase se formaram antes dos precipitados Fe<sub>2</sub>(Mo,Ti) e que, após 6 horas de envelhecimento, estavam engrossando. É consenso entre os diversos autores que trabalharam com aços maraging de que os precipitados Ni<sub>3</sub>Ti e Ni<sub>3</sub>Mo se formam antes dos precipitados Fe<sub>2</sub>Mo e Fe<sub>2</sub>Ti, que são mais estáveis. [6, 9, 60] Mais recentemente, autores têm observado que as fases Laves, não só se formam depois, mas também se formam na interface dos precipitados Ni<sub>3</sub>Ti e Ni<sub>3</sub>Mo com a matriz. [16, 62, 79] Logo, a partir dos valores medidos de distâncias interplanares, dos indícios de ser uma fase que se forma antes da fase Fe<sub>2</sub>(Mo,Ti) e da morfologia arredondada, esses precipitados podem ser do tipo Ni<sub>3</sub>Mo ou Ni<sub>3</sub>(Ti,Mo).

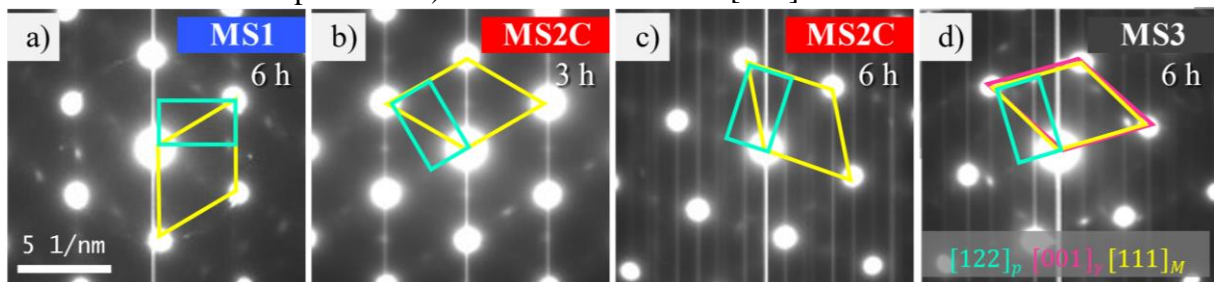


Em todas as imagens de DF-TEM (Figura 77.b.c.d) foi possível observar que não há precipitados nas regiões equivalentes à presença de austenita. Além disso, no caso dos precipitados  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  /  $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Mo})$ , houve um sutil aumento na quantidade de precipitados em regiões próximas do contorno de ripa (indicadas pelas setas em verde na Figura 77.b), indicando uma precipitação preferencial.

#### 4.3.5 Caracterização dos precipitados

A seguir são apresentados alguns resultados de todas as amostras com o objetivo de esclarecer a influência do tempo de envelhecimento e da composição na precipitação em aços maraging 13 Ni (400). A Figura 78 e Figura 79 apresentam os padrões de difração das amostras MS1, MS2C e MS3 nos eixos de zona  $[111]$  e  $[001]$  da matriz, respectivamente.

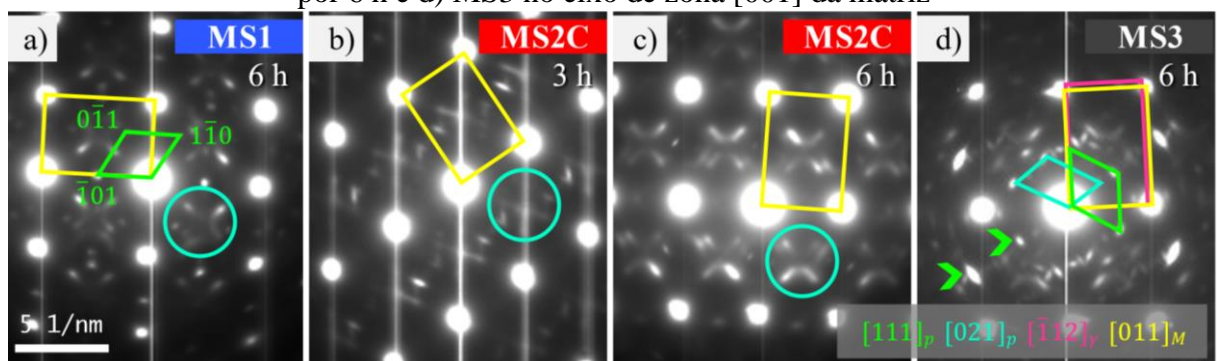
Figura 78 – SAEDs das amostras a) MS1, b) MS2C envelhecida por 3 h c) MS2C envelhecida por 6 h e d) MS3 no eixo de zona  $[111]$  da matriz



FONTE: a autora.

Linhas em amarelo indicam célula unitária da matriz martensítica, linhas em ciano indicam célula unitária dos precipitados  $\text{Fe}_2(\text{Mo},\text{Ti})$  linhas em rosa indicam célula unitária da austenita.

Figura 79 – SAEDs das amostras a) MS1, b) MS2C envelhecida por 3 h c) MS2C envelhecida por 6 h e d) MS3 no eixo de zona  $[001]$  da matriz



FONTE: a autora.

Linhas em amarelo indicam célula unitária da matriz martensítica, linhas em verde indicam célula unitária dos precipitados  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ , linhas e círculos em ciano indicam célula unitária dos precipitados  $\text{Fe}_2(\text{Mo},\text{Ti})$ , linhas em rosa indicam célula unitária da austenita.

No eixo de zona  $[111]$  da matriz (Figura 78) foi indexada uma única fase para todas as amostras (célula unitária em ciano). Essa fase é hexagonal, contém duas células unitárias

rotacionadas  $60^\circ$  entre si e tem valores de distâncias interplanares mais próximas das fases Laves  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  e  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ . Com significativas variações nos teores de titânio e molibdênio, as amostras MS1, MS2C e MS3 apresentaram padrão de difração iguais e mesmos valores de distâncias interplanares, isso reforça, conforme já discutido, que a fase formada preferencialmente nessas ligas é uma fase de Laves do tipo  $\text{Fe}_2(\text{Mo},\text{Ti})$ , com predominância de Mo e menor quantidade de titânio substituindo o molibdênio.

No eixo de zona [001] da matriz (Figura 79) a indexação foi mais complexa, identificou-se pelo menos quatro padrões referentes às fases dos precipitados. Em todas as amostras foi observada presença de uma fase não indexada (identificada pelos círculos em ciano), não foi possível identificar um padrão entre as reflexões dessa fase. No entanto, acredita-se que pode se tratar da fase  $\text{Fe}_2(\text{Mo},\text{Ti})$  que, pelos SAEDs no eixo de zona [111] (Figura 78) identificou-se estar presente para todas as amostras.

Para a amostra MS1, além da fase  $\text{Fe}_2(\text{Mo},\text{Ti})$  (círculos em ciano), foi identificada a fase de estrutura ortorrômbica  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  (Figura 79.a, célula unitária em verde), com relação de orientação precipitado-matriz igual a  $(\bar{1}01)_p // (\bar{2}00)_M$ ,  $[111]_p // [011]_M$ .

Para a amostra MS3 foram identificadas as fases  $\text{Fe}_2(\text{Mo},\text{Ti})$  (Figura 79.d, célula unitária em ciano) e  $\text{Ni}_3\text{Mo}/\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Mo})$  (Figura 79.d, setas em verde), que já haviam sido discutidas no item “4.3.4 Amostra MS3 (15% Mo) envelhecida a  $480^\circ\text{C}$  por 6 h” que apresenta os resultados para este mesmo eixo de zona. Sobre a fase  $\text{Fe}_2(\text{Mo},\text{Ti})$ , os resultados sugerem que as reflexões da célula unitária indexada para a amostra MS3 (Figura 79.d em ciano) são respectivamente as mesmas reflexões (círculos) que não foram possíveis de serem indexadas para as demais amostras. Acredita-se que as reflexões apareceram mais bem definidas no SAED da amostra MS3 pois esta continha maior fração volumétrica de precipitados desta fase.

Comparando com o padrão de difração da amostra MS1 (Figura 79.a) notou-se que, a célula unitária da fase  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  indexada para a amostra MS1 (Figura 79.a em verde) contemplava as reflexões observadas na amostra MS3 (Figura 79.d setas em verde) que, as análises da amostras MS3 do item anterior indicaram que poderiam ser referentes à precipitados do tipo  $\text{Ni}_3\text{Mo}$

A Tabela 11 apresenta um resumo sobre dos resultados de microscopia eletrônica de transmissão das amostras MS1, MS2C e MS3, apresentados nos itens anteriores, na Figura 78 e na Figura 79. A classificação por tamanho considerou “pequeno” os precipitados de diâmetro médio menor ou igual a 8 nm e “grande” os precipitados de diâmetro médio maior que 8 nm, esse valor foi definido pois foi o diâmetro máximo calculado para as fases que apresentaram distribuição uniforme e menores intervalos de tamanho de precipitado.

Tabela 11 – Resumo sobre as características dos precipitados de cada amostra

Amostra	Precipitados indexados	Estrutura	Relação de orientação p-M	Morfologia <sup>1</sup>	Tamanho <sup>2</sup>
MS1 (7,5%Mo) envelhecida a 480 °C por 6 h	Ni <sub>3</sub> Mo	Ortorrômbica	$(01\bar{1})_p // (\bar{1}2\bar{1})_M$ $[011]_p // [012]_M$	Arredondado	Pequeno
	Ni <sub>3</sub> Mo	Ortorrômbica	$(\bar{1}01)_p // (\bar{2}00)_M$ $[111]_p // [001]_M$	–	–
	Fe <sub>2</sub> (Mo,Ti)	Hexagonal	$(01\bar{1})_p // (\bar{1}01)_M$ $[122]_p // [111]_M$	–	–
MS2C (11%Mo) envelhecida a 480 °C por 3 h	Fe <sub>2</sub> (Mo,Ti)	Hexagonal	$(01\bar{1})_p // (\bar{1}01)_M$ $[122]_p // [111]_M$	Arredondado	Pequeno
MS2C (11%Mo) envelhecida a 480 °C por 6 h	Fe <sub>2</sub> (Mo,Ti)	Hexagonal	$(01\bar{1})_p // (\bar{1}01)_M$ $[122]_p // [111]_M$	Arredondado	Pequeno e grande
MS3 (15%Mo) envelhecida a 480 °C por 6 h	Fe <sub>2</sub> (Mo,Ti)	Hexagonal	$(\bar{1}00)_p // (\bar{2}3\bar{3})_M$ $[021]_p // [011]_M$	Arredondado	Pequeno
	Ni <sub>3</sub> Mo	Ortorrômbica	$(\bar{1}01)_p // (\bar{2}00)_M$ $[111]_p // [001]_M$	Arredondado	Pequeno e grande
	Fe <sub>2</sub> (Mo,Ti)	Hexagonal	$(01\bar{1})_p // (\bar{1}01)_M$ $[122]_p // [111]_M$	–	–

FONTE: a autora.

<sup>1</sup> Fases não classificadas foram indexadas apenas pelo SAED e não foram geradas imagens de DF-TEM.

<sup>2</sup> Pequeno ≤ 8 nm, grande > 8 nm.

Em relação às fases Ni<sub>3</sub>Ti e Ni<sub>3</sub>Mo, a maioria dos trabalhos com aços maraging têm reportado recorrentemente a presença de Ni<sub>3</sub>Ti nos estágios iniciais do envelhecimento e têm afirmado que o molibdênio só começa a participar da formação das fases para maiores tempos de envelhecimento. [16, 62, 79] Além disso, tem se tornado cada vez mais consolidado que precipitados do tipo Ni<sub>3</sub>Ti apresentam morfologia na forma de agulhas. Entretanto, a maioria desses trabalhos mais recentes, realizados com técnicas experimentais de maior resolução, são em aços com maior teor de níquel (17–18%Ni) e baixo teor de molibdênio (4–7%Mo). Esse é caso da liga estudada por Niu et al., um dos trabalhos recentes que mais elucidou sobre as transformações de fases dos aços maraging. [16]

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão obtidos aqui neste trabalho não apresentaram, em nenhuma das composições, condições ou eixos de zonas, precipitados com morfologia do tipo agulha, mesmo para a amostra MS1 contendo menor teor de molibdênio (7,5%Mo) ou para a amostra MS2C contendo maior teor de titânio (0,88%Ti). Trabalhos com ligas de composição mais próximas das estudadas aqui, contendo 13%Ni, indicam a presença de precipitados arredondados Ni<sub>3</sub>Mo mais do que Ni<sub>3</sub>Ti. [6, 9, 12, 60] Alguns indicam também a formação de Ni<sub>3</sub>(Mo,Ti), uma vez que a estrutura ortorrômbica pode ser vista como uma distorção da rede hexagonal. [36, 120]

Isso indica que o teor de titânio e molibdênio influenciam no tipo de precipitado que se forma nos estágios iniciais,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  ou  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ . Ligas com maiores teores de titânio formariam preferencialmente  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  e ligas com maiores teores de molibdênio formariam preferencialmente  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ . Isso é coerente, uma vez que a literatura explica que a fase  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  se forma preferencialmente ao invés de  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  devido à maior energia de interação entre níquel e titânio e a baixa difusividade do molibdênio na matriz. [16, 62]

No caso das amostras MS1 e MS3, contendo menores teores de titânio e maiores teores de molibdênio, a formação de  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  é favorecida, pois, não há muitos átomos de titânio disponíveis na matriz e porque fatores como a baixa difusividade do molibdênio na matriz, por exemplo, tem menor contribuição.

A amostra MS2C não apresentou indícios de presença de outra fase além da Laves, diferentemente das amostras MS1 e MS3 que indicaram presença de Laves e  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ . Isso ocorreu devido à influência do teor de titânio, a amostra MS2C contém 0,88%Ti enquanto as amostras MS1 e MS3 contêm 0,25%Ti e 0,24%Ti, respectivamente. Neste cenário, podemos supor que a fase Laves foi a primeira e única fase a se formar ou que outra fase se formou antes, se decompôs para formar a fase Laves e que, a partir de 3 h de envelhecimento, tinha-se apenas a fase Laves. De acordo com o que a literatura vem reportando, a segunda hipótese é mais provável. Neste caso, é possível, que nos estágios iniciais do envelhecimento da amostra MS2C foi formada a fase  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  ou  $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Mo})$  que, antes mesmo do envelhecimento por 3 h, se decompôs em fase Laves. Acredita-se que a fase metaestável antecessora da Laves na amostra MS2C seja  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  porque esta tem sido recorrentemente detectada em ligas de aço maraging e pelo conjunto dos resultados aqui obtidos. Nas amostras MS1 e MS3, que formou  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ , este manteve-se estável até depois do envelhecimento por 6 h, para maiores e menores teores de molibdênio. A estabilidade dos precipitados do tipo  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  deve estar associada ao teor de níquel, pois, os trabalhos que identificaram a presença de  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  mesmo após 4 h continham teores de níquel da ordem de 18%. [16]

Partindo dessa hipótese e comparando as amostras MS1, MS2C e MS3, a fase  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  permanece estável por mais tempo do que a fase  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , pois  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  ainda está presente em MS1 e MS3 após 6 h. O que é coerente, pois a força motriz para a nucleação da fase Laves é o acúmulo de átomos de molibdênio nas vizinhanças dos precipitados dos estágios iniciais. [16] Se os precipitados formados inicialmente forem do tipo  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ , menor será a concentração de molibdênio restante na matriz, sendo necessário maior tempo para difusão e acumulação dos átomos de molibdênio e, conseqüentemente, mais tarde nucleará a fase Laves. Isso é coerente

também com o fato da fase Laves se formar mais cedo na amostra MS3 (15%Mo) do que na MS1 (7,5%Mo).

Ainda em relação à amostra MS2C, os resultados indicam que a fase Laves tem maior contribuição no aumento da resistência mecânica, pois, o pico de dureza começou a ser atingido a partir de 3 h de envelhecimento (vide Figura 61). Além disso, os valores de dureza continuam aumentando de 3 h para 6 h, e conforme mostrado nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão e na Tabela 11, de 3 h a 6 h, já ocorre o engrossamento dos precipitados  $\text{Fe}_2(\text{Mo},\text{Ti})$ . Ou seja, no pico de dureza, os mecanismos de endurecimento por cisalhamento e por anéis de Orowan estão atuantes.

#### 4.3.6 Desafios da caracterização dos precipitados

Há muitas divergências na literatura em relação à identificação e caracterização dos precipitados em aços maraging. Isso é causado por fatores que foram discutidos neste trabalho, como: a) os possíveis precipitados formados são geralmente muito pequenos, b) têm estequiometria e estrutura cristalina similares entre si, c) têm distância interplanar com valores próximos entre si (mesmo para estruturas diferentes), disponíveis no ANEXO B, d) podem existir concomitantemente e, e) podem formar solução sólida entre si. Além disso, as pesquisas mostram que são muito sensíveis a variações na composição e tempo e temperatura de envelhecimento, fatores amplamente variados nos estudos de aços maraging. [24, 62, 79]

Em relação às limitações experimentais, devido ao tamanho nanométrico, é difícil resolvê-los mesmo utilizando microscopia eletrônica de transmissão. No caso dessa técnica tem uma complicação a mais, pois os aços maraging são materiais ferromagnéticos e, dependendo do tamanho da amostra é difícil obter imagens de alta resolução devido ao desalinhamento do feixe de elétrons. Devido ao tamanho, mesmo em uma lamela muito fina de MET, há alguns precipitados ao longo da espessura e isso faz com que, na difração de elétrons, seja comum ocorrer difração dupla (*double diffraction*), causando reflexões extras no padrão de difração de elétrons, que dificulta ainda mais na indexação das fases. [110, 132–134] A técnica de EDS também geralmente não consegue distinguir precipitado de matriz, pois estes fornecem valores abaixo do limite de detecção. [38, 110] Em relação à difração de elétrons e difração de raios X, o principal complicador é que os spots e picos referentes à matriz são muito mais intensos do que os dos precipitados, e muitas vezes é possível observar sinais apenas de um ou dois planos dos precipitados. A técnica de APT, por ter resolução atômica, tem conseguido identificar os elementos químicos presentes nos precipitados, mas ainda assim, a técnica utilizada de forma

independente, não é suficiente para elucidar todas as características dos precipitados e identificá-los de maneira inequívoca. [15, 16]

Grande parte dessas dificuldades e limitações eram conhecidas previamente antes da execução desta tese de doutorado. Por causa disso, foram tomadas algumas decisões de planejamento e metodologia experimentais a fim de conseguir a melhor interpretação possível dos resultados. Foram utilizadas também outras técnicas complementares de caracterização, além das apresentadas até aqui, que não propiciaram muito sucesso. Diante do exposto, acredita-se que essa discussão é pertinente e também contribui para o estudo das transformações de fases dos aços maraging, principalmente em trabalhos futuros.

Foi realizada inicialmente uma extensa caracterização microestrutural utilizando técnicas convencionais como MO, MEV, DRX, dilatométrica e dureza. Essa caracterização inicial ajudou a entender quais eram as alterações de composição e tratamentos térmicos que dariam maiores informações no estudo das transformações de fases do material.

A preparação das lamelas para microscopia eletrônica de transmissão por FIB seguida de polimento com íons de argônio, resultou em amostras muito pequenas, finas, livres danos ou amorfização (que causam artefatos nas imagens de MET). A qualidade na preparação das amostras foi essencial para gerar padrões de difração de elétrons livres de fases oriundas da preparação, que poderiam impossibilitar a indexação dos precipitados ou causar indexação incorreta. A preparação possibilitou também gerar imagens de HRTEM com ótima resolução em diversas regiões e eixos de zona diferentes (como por exemplo a apresentada na Figura 74). Realizar FFTs especificamente em precipitados de imagens de HRTEM foi o que permitiu as indexações dos precipitados, mesmo quando os SAEDs mostravam dezenas de reflexões de segunda fase.

A metodologia utilizada durante as análises de MET também foi crucial para a adequada indexação das fases e para possibilitar a comparação entre as amostras. Em cada uma das amostras escolheu-se uma região específica e coletou-se dados dessa região em diferentes eixos de zona. Para que fosse possível a comparação dos padrões de difração entre as amostras, observou-se em cada uma, o mesmo conjunto de eixos de zonas ([111], [001] e [011]).

Neste trabalho realizou-se também EDS durante as análises de MET, no entanto, foi difícil visualizar os precipitados no modo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy* – STEM) e todas as tentativas retornaram a composição da matriz. Um resultado promissor talvez possa ser obtido em um microscópio eletrônico de transmissão equipado com um Super-X EDS que, conseguem coletar cerca de 10x mais sinal do que um detector normal. Não foram encontrados trabalhos utilizando Super-X EDS especificamente em



aços maraging, mas diversos tipos de trabalhos em materiais metálicos têm utilizado a técnica e têm conseguido gerar mapas com resolução de composição de regiões da ordem de 4–10 nm. [136–139]

Foram realizados experimentos de microdifração de raios X (*microdiffraction*) no síncrotron Advanced Light Source (ALS) do Berkeley Lab – Berkeley, Estados Unidos. Essa técnica faz uma varredura em área na amostra, em regiões micrométricas, e os raios X difratados são coletados ponto a ponto por um detetor gerando padrões de Laue. As análises do padrão de difração podem gerar informações como distribuição de fase, estrutura cristalina e mapas de orientações. [140] A linha utilizada trabalha com feixe de energia de 6–22 keV. Devida a alta resolução espacial da técnica (1  $\mu\text{m}$ ) e por coletar dados de regiões micrométricas do material (10–20  $\mu\text{m}$ ), esperava-se conseguir detectar e resolver os picos referentes às fases dos precipitados. No equipamento variou-se a energia 8-10 keV, o tempo de exposição e o ângulo da amostra (a fim de conseguir coletar anéis de Laue mais internos que geralmente são mais intensos). As análises foram realizadas para as amostras MS2C não-envelhecida (que serviu de referência sobre as fases detectadas), MS2C envelhecida por 6 h e MS3 envelhecida por 6 h. No entanto, não foram detectados sinais referentes à segundas fases, apenas sinais da fase da matriz.

Por causa das dificuldades em caracterizar os precipitados devido ao seu tamanho nanométrico, realizou-se também o procedimento de extração química de precipitados. A metodologia consistiu em colocar pedaços das chapas das amostras em uma solução química, aguardar até que a matriz fosse dissolvida e restassem apenas os precipitados e filtrar a solução + material extraído em membrana polimérica. Esse experimento foi realizado em diversas chapas das amostras MS2C e MS3 (ambas envelhecidas por 6 h), e utilizando o reagente Berzelius (185 ml de água destilada, 15 ml de ácido clorídrico, 32 g de cloreto de cobre II dihidratado, 28 g de cloreto de potássio e 2 g de ácido tartárico) a temperatura ambiente. Optou-se por utilizar o reagente Berzelius por ser um reagente que têm funcionado muito bem na extração de compostos em aços e ligas de níquel. [141, 142] Após a extração, o material extraído foi caracterizado por MEV e DRX. Foram detectados por EDS o material extraído era rico em molibdênio e titânio, por DRX foram identificados picos referentes à óxidos e carbonetos. Aparentemente o reagente não foi adequado para a extração dos compostos desejados ( $\text{Ni}_3\text{Mo}$   $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  e/ou  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ).

#### 4.4 FORMAÇÃO DE AUSTENITA NA SUPERFÍCIE OXIDADA

Os resultados apresentados neste capítulo fazem parte do artigo “Fonseca, D.P.M.d.; Carvalho, L.G.d.; Lima, N.B.d.; Padilha, A.F. Austenite Formation in the Oxidized Layer of Ultra-High-Strength 13Ni15Co10Mo Maraging Steel. *Metals* 2022, 12, 2115–2125” (<https://doi.org/10.3390/met12122115>). [143]

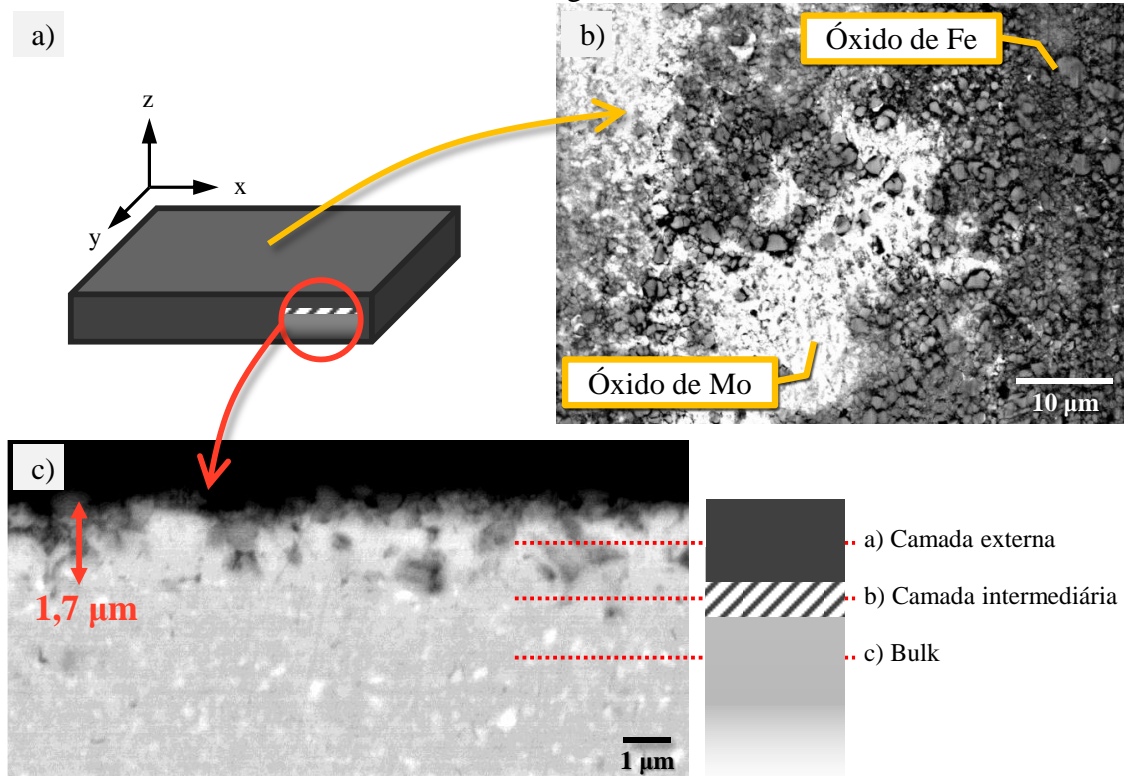
O aço maraging 13Ni (400), quando submetido a altas temperaturas, sofre oxidação em sua superfície, tanto em temperaturas de homogeneização quanto de solubilização e envelhecimento. Para o estudo da oxidação, utilizou-se amostras da composição MS2C na condição homogeneizada (1250 °C) por 5 h e depois solubilizada a 900 °C por 1 h. Foram caracterizadas três regiões do material ao longo da direção normal (z), a fim de deixar a apresentação dos resultados mais clara e didática, cada região foi nomeada como: a) camada externa, b) camada intermediária e c) bulk.

A Figura 80.a apresenta uma ilustração esquemática das regiões estudadas e indica as coordenadas de direções. A Figura 80.b apresenta imagem de MEV (elétrons retroespalhados) observada na direção z (camada externa sem preparação metalográfica), onde é possível observar regiões em cinza claro ricas em molibdênio e regiões em cinza escuro ricas em ferro. A Figura 80.c apresenta imagem de MEV (elétrons retroespalhados) observada na direção y, onde é mostrada a secção transversal da amostra contendo todas as camadas. Na Figura 80.c, na camada externa são observados indícios de oxidação interna e é possível observar o mesmo contraste em cinza claro e escuro referentes às fases ricas em molibdênio e ferro, respectivamente. A espessura estimada da camada oxidada é de 1,7 µm. A camada intermediária não é possível de ser visualizada na imagem, mas poderá ser mais bem compreendida com as figuras e análises a seguir. E na região do bulk é possível observar, em contraste cinza claro, os precipitados micrométricos Fe<sub>3</sub>Mo, já discutidos no item “4.2.1 Caracterização microestrutural do material solubilizado a 900 °C”.

A Figura 81 apresenta o difratograma da amostra na direção z, nas três profundidades diferentes do material: camada externa (Figura 81.a), camada intermediária (Figura 81.b) e bulk (Figura 81.c). Todos os difratogramas exibem picos de martensita, fase presente na matriz. A camada externa apresenta a presença dos óxidos hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e kamiokita (Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>). Na camada externa e intermediária também são identificados picos intensos de austenita, indicando a presença desta fase em uma região fina, próxima à superfície (oxidada durante o tratamento térmico). A austenita não poderia ter sido induzida por

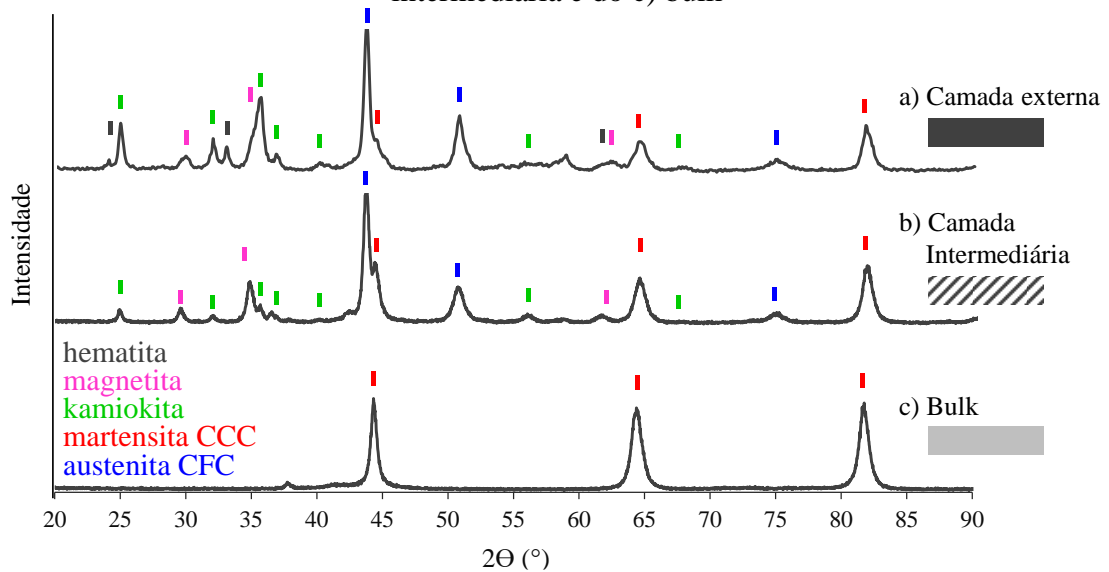
deformação mecânica durante a preparação da metalografia, pois foi detectada mesmo na camada externa (sem preparação).

Figura 80 – a) Ilustração esquemática e imagens de MEV da amostra na b) direção z (normal) da camada externa e na c) direção y (transversal). Elétrons retroespalhados, sem preparação metalográfica



FONTE: a autora.

Figura 81 – Difratoograma de raios X da amostra na direção z da a) camada externa, b) camada intermediária e do c) bulk



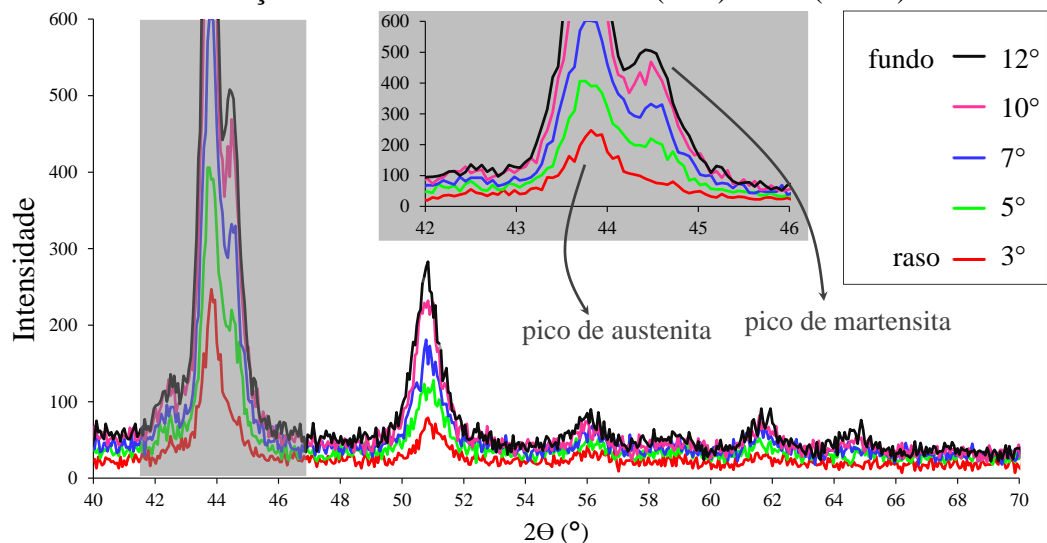
FONTE: a autora.

As três camadas contêm fase martensítica. As camadas externa e intermediária têm picos intensos de austenita e óxidos.

Foi realizado refinamento Rietveld no difratograma da camada externa (Figura 81.a). Vale ressaltar que, apesar da análise ter sido realizada na camada externa, devido à profundidade de penetração dos raios X, as informações do difratograma são oriundas das três camadas (a, b e c). A quantificação volumétrica de fases calculada para hematita, magnetita, kamiokita, martensita e austenita foi 5,4%, 15%, 9,2%, 19% e 51,4%, respectivamente. Ou seja, considerando a camada externa e intermediária juntamente, há na superfície 51,4% volume de austenita, em uma região de 1,7  $\mu\text{m}$  de profundidade.

A Figura 82 apresenta o difratograma usando raios X de incidência rasantes na camada intermediária na direção z, partindo da superfície ( $3^\circ$ ) e indo em direção ao bulk (até  $12^\circ$ ). No difratograma com o ângulo mais rasante ( $3^\circ$ ) tem-se apenas o pico da austenita e alguns picos de óxidos. O pico da martensita ( $2\theta \sim 44,5^\circ$ ) começa a aparecer apenas a partir do ângulo de  $5^\circ$  (curva em verde). Isso sugere que existe uma fina camada de austenita, entre a camada de óxido e o bulk.

Figura 82 – Difratograma de raios X da camada intermediária na direção z variando o ângulo da radiação incidente na amostra de  $3^\circ$  (raso) a  $12^\circ$  (fundo)



FONTE: a autora.

Pico de austenita para o ângulo mais rasante ( $3^\circ$ ) e picos de austenita e martensita para ângulos maiores (maior penetração na amostra).

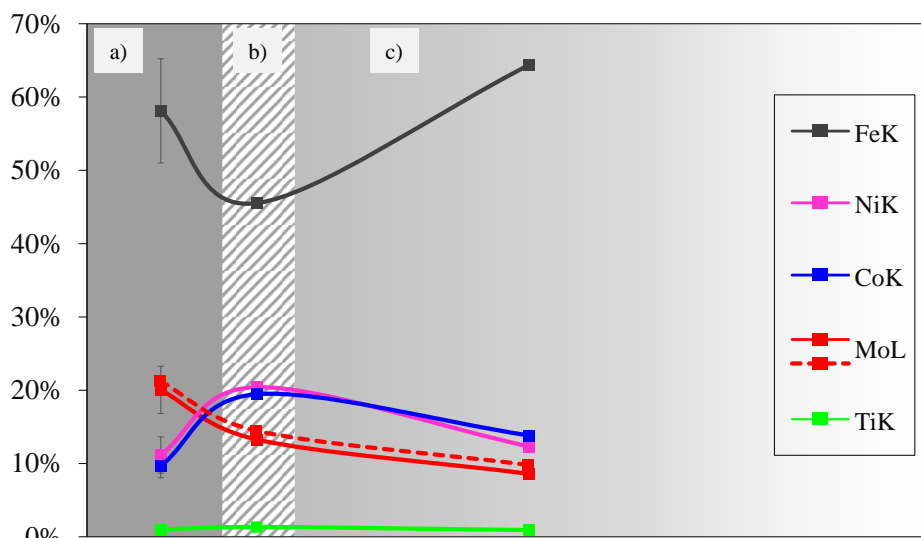
A Figura 83 apresenta a composição qualitativa dos principais elementos da liga (Fe, Ni, Co, Mo, Ti) obtida por microanálise EDS e realizada ao longo da profundidade da amostra na direção z: a) camada externa, b) camada intermediária e c) bulk. A camada externa é formada por três óxidos (que foram identificados pela análise XRD, Figura 81), mas na análise de MEV foi possível distinguir apenas duas regiões: uma cinza escura, referente aos óxidos ricos em ferro (hematita e magnetita), e outra cinza claro, referente ao óxido rico em molibdênio

(kamiokita). Por isso tem-se essa variação dos elementos ferro e molibdênio (barras de erro da Figura 83), mesmo coletando dados de áreas de três área com dimensões 185  $\mu\text{m}$  x 185  $\mu\text{m}$ .

Embora o EDS seja uma análise semiquantitativa, os percentuais dos elementos do bulk são muito próximos da composição da liga, exceto para o molibdênio. Conforme já discutido no item “4.2.1 Caracterização microestrutural do material solubilizado a 900 °C”, para esses aços, o valor em %massa do elemento molibdênio é cerca de 30% maior do que o valor de %massa quantificado pelo EDS. A curva contínua em vermelho indica os valores medidos por EDS, aumentando em 30% esses valores, obteve-se a curva pontilhada (também em vermelho) que representa uma estimativa da fração real de molibdênio.

É importante destacar que, como a camada externa e intermediária são muito finas, não era possível de coletar o EDS em linha na direção y (transversal), então, o EDS foi coletado independentemente em cada camada na direção z e os resultados foram compilados em uma única figura.

Figura 83 – Composição qualitativa dos elementos por microanálise EDS ao longo da profundidade da amostra a) camada externa, b) camada intermediária e c) Bulk



FONTE: a autora.

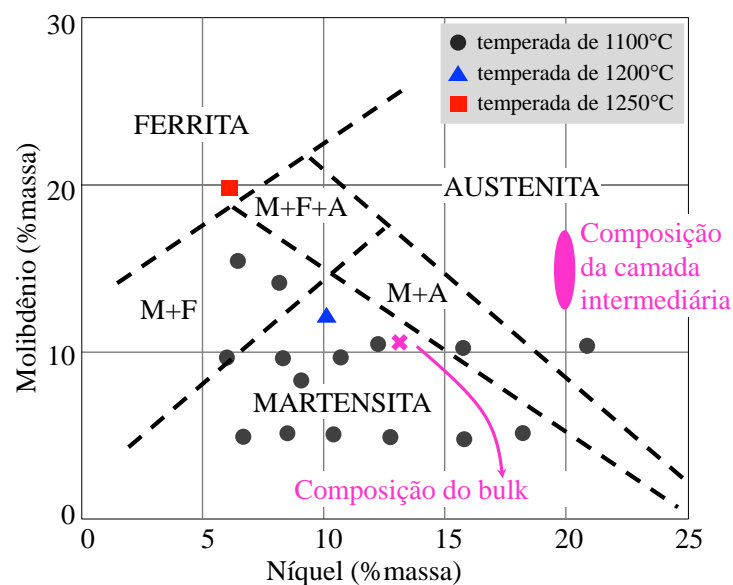
EDSs obtidos independentemente em cada camada na direção z e resultados compilados na figura. A camada intermediária é rica em níquel, estabilizador da austenita.

Durante a exposição a altas temperaturas, grande parte dos átomos de molibdênio que estão próximos da superfície reagem com o ferro e a atmosfera, formando o óxido  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ . Segundo Klein et al., é improvável a formação de óxidos de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) e cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), assim, pode-se supor que, durante a formação dos óxidos de ferro e molibdênio, na região limítrofe entre a camada externa e intermediária, há uma região muito fina rica em níquel

e cobalto, que difundiram em direção ao bulk. [144] Khan e et al. também confirmaram a presença de multicamadas contendo óxidos de ferro e molibdênio durante a oxidação em ar de um aço maraging 350 na faixa de temperatura de 900–1350 °C. Em análise EDS confirmaram que a camada intermediária de óxido tinha um teor de 9% de molibdênio, 28% de níquel, 16% de cobalto e 44% de ferro. [128]

Na camada intermediária (Figura 83.b) o teor real de molibdênio é superior a 13% (cerca de 17%), o teor de níquel é de 20%, o teor de cobalto é de 19% e o teor de ferro é de 45%. A Figura 84 apresenta um diagrama Fe-Ni-Mo onde foram inseridas marcações referentes à composição do bulk (cruz em rosa, conforme Tabela 4) e composição da camada intermediária (círculo em rosa). Para um teor de 13–17% de molibdênio e 20% de níquel, há a presença apenas da fase austenita. O diagrama foi desenhado para as ligas Fe-Ni-Mo, sem considerar a presença de cobalto, mas como o Co é um elemento estabilizador da austenita, para a liga aqui estudada (contendo 15% em peso de Co) o campo da austenita é possivelmente ainda maior do que o obtido pelos autores.

Figura 84 – Diagrama Fe-Ni-Mo delimitando os campos das diferentes fases. Inserido em rosa a composição do bulk (cruz) e a composição da camada intermediária (círculo)



FONTE: modificado de [78]

De acordo com os resultados de dilatométrica (Figura 56) e com a literatura, a austenita não é uma fase estável à temperatura ambiente para a composição da amostra MS2C. [44] Os valores calculados de  $M_s$  e  $M_f$  da amostra MS2C foram, respectivamente, 183 °C e 52 °C. O processo de oxidação causa mudanças na composição local e superficial que permitem a estabilização da austenita em temperatura ambiente. Na amostra MS2C a oxidação ocorreu



devido à exposição ao ar em altas temperaturas durante o tratamento térmico de solubilização (900 °C). Este processo também ocorreu durante a exposição a altas temperaturas de outros aços maraging 18Ni. A literatura tem relatado recorrentemente a formação de hematita e magnetita nesses materiais. [97, 144–146] Entretanto, não foi encontrado na literatura trabalhos que indicassem a formação de kamiokita. A maioria dos estudos sequer identificaram óxidos contendo molibdênio, apenas Pfistermeister et al. que afirmaram observar molibdato de ferro(II) ( $\text{FeMoO}_4$ ) e Florez et al. que identificaram  $\text{MoO}_3$ . [101, 147] Aparentemente, a formação de kamiokita é um caso particular de maraging 13Ni, devido ao seu maior teor de molibdênio.

A distribuição dos óxidos, austenita e martensita ao longo da espessura do material (da superfície externa em direção ao bulk) não é fácil de distinguir. Eles podem estar distribuídos como camadas sobrepostas (óxidos, austenita e depois martensita) ou como camada única com uma distribuição de mistura dessas múltiplas fases. A literatura relata que mesmo os óxidos podem se apresentar distribuídos em camadas sobrepostas. [148] No entanto, os resultados obtidos neste trabalho sugerem que muito próximo à superfície existe uma fina camada composta por óxidos e austenita. Seguido por uma camada de transição composta por óxidos, austenita e martensita. A região do óxido parece terminar abruptamente, enquanto a região da austenita parece se transformar gradativamente em martensita.

Do ponto de vista de uma ampla aplicação industrial, a baixa tenacidade tem sido uma limitação para os aços maraging 13Ni (400) na condição envelhecida. Uma camada superficial formada pela combinação de austenita dúctil e óxidos, em camadas sobrepostas ou camada única de múltiplas fases, pode dificultar a iniciação de trincas e também servir como uma barreira contra ambientes extremos.

## 5 CONCLUSÕES

O estudo sobre as transformações de fases dos aços maraging tem acontecido desde seu desenvolvimento. No entanto, devido à complexidade apresentada para a caracterização dos precipitados nanométricos responsáveis pela alta resistência mecânica desses aços, ainda há muitas lacunas e divergências na literatura. Por meio da caracterização microestrutural sistemática de amostras de aço maraging 13Ni (400), variando as composições estudadas e os respectivos tratamentos térmicos, esta tese de doutorado conseguiu ampliar um pouco mais o conhecimento científico sobre a precipitação em aços maraging, trazendo revelações principalmente sobre a influência do titânio e do molibdênio. Foram obtidas as seguintes conclusões:

- Durante o processamento de aços maraging 13Ni (400) formam-se precipitados micrométricos (0,1–0,3  $\mu\text{m}$ ) do tipo  $\text{Fe}_3\text{Mo}$  que permanecem distribuídos no interior e nos contornos de grão da austenita primária. A presença desses precipitados micrométricos pouco afeta a dureza do material, pois não influencia diretamente na formação dos precipitados intermetálicos nanométricos que ocorrem durante o envelhecimento. Quanto maior é o teor de molibdênio, maiores são o tamanho e a quantidade dos precipitados  $\text{Fe}_3\text{Mo}$  presentes na microestrutura.

- Devido à presença dos precipitados  $\text{Fe}_3\text{Mo}$ , a temperatura de solubilização em aços maraging 13Ni (400) deve ser maior do que a temperatura usualmente utilizada para aços maraging 18Ni (820–850 °C). Para obter-se uma microestrutura martensítica com todos os elementos de liga em solução sólida, a temperatura deve estar entre 1000 °C e 1200 °C.

- O aumento no teor de molibdênio faz com que as transformações das fases ocorram em menores temperaturas. Com uma composição contendo 15% de molibdênio, o material solubilizado a 1200 °C teve temperatura final da transformação martensítica abaixo da temperatura ambiente, apresentando austenita retida em sua microestrutura.

- As amostras de aço maraging 13Ni (400), solubilizadas a 1200 °C por 1 h, apresentaram microestrutura martensítica com morfologia de pacotes, blocos e ripas. Na condição solubilizada, a microestrutura apresentou grande densidade de discordâncias e emaranhados de discordâncias. Após o envelhecimento, ocorreu a recuperação da martensita, com o rearranjo das discordâncias e formação de subgrãos, simultaneamente com a precipitação em locais inicialmente ocupados por emaranhados de discordâncias.

- Os precipitados nanométricos formados durante o envelhecimento a 480 °C por até 6 horas apresentaram morfologia arredondada, diâmetro médio de 1,5–3,0 nm e são dos tipos

$\text{Fe}_2(\text{Mo,Ti})$  e  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ . Eles precipitam homoganeamente ao longo de toda a microestrutura formando monocristais que, em uma mesma ripa de martensita, podem ocorrer com duas a três orientações cristalográficas.

- Após envelhecimento a 480 °C por 6 horas, a composição contendo maior teor de titânio (0,88%), apresentou apenas precipitados hexagonais do tipo Laves  $\text{Fe}_2(\text{Mo,Ti})$ , enquanto composições contendo menores teores de titânio (aproximadamente 0,2%) apresentaram Laves e também precipitados ortorrômbicos do tipo  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ . Após 6 horas de envelhecimento não foi observada a presença de precipitados do tipo  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  em nenhuma composição.

- Nas composições contendo 0,2% de titânio, inicialmente se formou o precipitado do tipo  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  e depois o precipitado  $\text{Fe}_2(\text{Mo,Ti})$ . Para esse mesmo teor de titânio, observou-se que o aumento no teor de molibdênio de 7,5% para 15% acelera a cinética de precipitação da fase Laves  $\text{Fe}_2(\text{Mo,Ti})$ .

- Sobre as transformações de fases na superfície dos aços maraging 13Ni (400) (composição Fe-13,08Ni-15,35Co-11,30Mo) durante exposição em altas temperaturas:

- Ocorreu a formação de óxidos (hematita, magnetita e kamiokita) e de austenita nos primeiros 2  $\mu\text{m}$  de espessura abaixo da superfície. A formação de kamiokita ( $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ) ocorre nesses aços devido ao seu maior teor de molibdênio.

- Para a essa composição, a austenita não é uma fase prevista à temperatura ambiente segundo resultados de dilatometria. A formação da austenita na superfície ocorre devido à sinergia entre três fatores: a) o teor de cobalto da liga, que faz com que o campo de estabilização da austenita seja maior do que nos aços maraging 18Ni; b) a formação dos óxidos kamiokita, hematita e magnetita na superfície do aço durante a exposição a altas temperaturas, devido ao alto teor de molibdênio; e c) a migração de átomos de cobalto e níquel para o volume (bulk) durante a formação de óxidos. Esses fatores fizeram com que em uma região, logo abaixo da superfície oxidada, a composição fosse próxima de Fe-20Ni-19Co-(13-17)Mo. Para essa composição, a austenita é estável a temperatura ambiente.

- Os resultados obtidos sugerem que, nestes aços, muito próximo à superfície existe uma fina camada composta por óxidos e austenita. Seguido por uma camada de transição composta por óxidos, austenita e martensita. A região do óxido parece terminar abruptamente, enquanto a região da austenita parece se transformar gradativamente em martensita.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Propõe-se a seguintes atividades para trabalhos futuros em aços maraging 13Ni (400):

- Realizar extração de precipitados, dissolvendo a matriz por métodos químicos e/ou eletroquímicos e em seguida analisar o resíduo extraído por difração de raios X e outras técnicas complementares.
- Caracterizar os precipitados utilizando microscópio eletrônico de transmissão com corretor de aberração. Esse tipo de microscópio possibilita gerar imagens de HRTEM com melhor resolução, que pode permitir um melhor entendimento da morfologia, dimensão e interface dos precipitados. Além disso, as FFTs geradas dessas imagens podem permitir uma melhor indexação das fases.
- Caracterizar os precipitados conciliando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução com detector Super-X EDS e/ou APT.
- Estudar de maneira sistemática o encruamento da martensita, ocasionado por laminação a frio, nas cinco composições pesquisadas nesta tese.
- Estudar o efeito do encruamento prévio, mencionado acima, no posterior endurecimento por precipitação e na reversão parcial da martensita em austenita, que ocorrem durante os subsequentes tratamentos térmicos de envelhecimento, visando obter níveis ainda mais elevados de resistência mecânica e combinações mais favoráveis de resistência mecânica e tenacidade.
- Relacionar propriedades mecânicas com transformações de fases de aços maraging 13Ni (400), especialmente com o engrossamento dos precipitados (*Ostwald ripening*) e a reversão parcial da martensita em austenita, causados por superenvelhecimento (*overaging*), visando explorar o comportamento da tenacidade à fratura desse tipo de composição e potenciais aplicações.
- Estudar as propriedades mecânicas de aços maraging 13Ni (400) com alto teor de molibdênio igual ou superior a 15% (similar à composição da amostra MS3) e contendo austenita retida, visando combinações favoráveis de resistência mecânica e tenacidade.
- Realizar estudos prospectivos de nitretação nos aços maraging 13Ni (400).
- Realizar estudos prospectivos de manufatura aditiva nos aços maraging 13Ni (400).
- Estudar o comportamento eletroquímico de aços maraging 13Ni (400). Em parceria com o Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do PMT, supervisionado pelo Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo, foram realizados ensaios eletroquímicos e de corrosão nas amostras deste trabalho. Os ensaios foram feitos utilizando solução de 0,01M HCl nas amostras MS1,

MS2C, MS3 e uma amostra comercial de aço maraging 18Ni (300). Os resultados ainda não foram publicados, mas indicaram que, em geral, os aços maraging 13Ni (400) apresentam resistência à corrosão consideravelmente maior que o aço comercial maraging 18Ni (300), com exceção da amostra MS2C (contendo 11%Mo e maior teor de titânio) quando envelhecida por 6 h, que se manteve no mesmo nível do aço maraging 18Ni (300).

## REFERÊNCIAS

1. MERCIER, F.; HIJIKATA, T.; BURRAI, V. Steel Market developments: Q2 2020. **Organisation for Economic Co-operation and Development**, 2020.
2. PERELOMA, E.; EDMONDS, D. V. **Fundamentals and diffusion-controlled transformations**. [s.l.: s.n.].
3. MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. 2nd. ed. New York: Cambridge University Press, 2008.
4. HORNBOGEN, E.; RITTNER, K. Development of thermo-mechanical treatments of a maraging steel for yield strengths above 3 GPa. **Steel Research**, v. 58, n. 4, p. 172–177, 1987.
5. M. SCHMIDT, K. R. Heat treatment of maraging steels. In: **ASM Handbook - VOLUME 4: Heat Treating**. 10th. ed. United States of America: ASM International, 1991. p. 528–548.
6. MENZEL, J.; KLAAR, H.-J. Systematische Gefügeuntersuchungen am martensitaushärtenden Stahl X 2 NiCoMo 13 15 10. **Steel Research**, v. 61, n. 1, p. 30–38, 1990.
7. YEO, R. B. G.; MILLER, O. A history of nickel from meteorites to maraging. In: **The Centennial Symposium on the History of Metallurgy, Edited by C. S. SMITH**. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1965. p. 467–500.
8. WANG, W. et al. Study on fatigue property of a new 2.8GPa grade maraging steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 13–14, p. 3057–3063, 2010.
9. FLOREEN, S. The physical metallurgy of maraging steels. **Metallurgical Reviews**, v. 13, n. 1, p. 115–128, 1968.
10. HAGIWARA, M.; KAWABE, Y. Strength and Toughness of a Cold Rolled 13Ni-15Co-10Mo Maraging Steel. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 21, n. 6, p. 422–428, 1981.
11. KAWABE, Y. et al. Increased Susceptibility of 13Ni-15Co-10Mo Maraging Steel to Hydrogen Embrittlement by Aging at Lower Temperatures. **ISIJ International**, n. 8, p. 130–137, 1984.
12. FUKAMACHI, M. et al. Transmission Electron Microscopy Studies of Structural Changes in 13Ni-15Co-10Mo Maraging Steel as a Result of Aging. **J. Japan Inst. Metals**, v. 47, n. 3, p. 237–242, 1983.
13. ALVES, T. J. B. et al. Crystallographic, hyperfine and magnetic characterization of a maraging-400 alloy. **Hyperfine Interactions**, v. 238, n. 1, p. 1–9, 2017.
14. ALVES, T. J. B. et al. Aging-Induced Transformations of Maraging-400 Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 49, n. 8, p. 3441–3449, 2018.
15. SUN, L. et al. A novel ultra-high strength maraging steel with balanced ductility and creep resistance achieved by nanoscale  $\beta$ -NiAl and Laves phase precipitates. **Acta Materialia**, v. 149,



p. 285–301, 2018.

16. NIU, M. et al. Precipitate evolution and strengthening behavior during aging process in a 2.5 GPa grade maraging steel. **Acta Materialia**, v. 179, p. 296–307, 2019.

17. PADIAL, A. G. F. **Caracterização Microestrutural do Aço Maraging de Grau 400 de Resistência Mecânica Ultra-Elevada - Tese (Doutorado em Ciências)**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2002.

18. PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. Curitiba: Hemus, 1997.

19. HE, Y. et al. Strengthening and toughening of a 2800-MPa grade maraging steel. **Materials Letters**, v. 56, n. 5, p. 763–769, 2002.

20. HE, Y.; YANG, K.; SHA, W. Transmission Electron Microscopy of New High-Strength Grade Maraging Steels. **Microscopy and Analysis**, v. 21, n. 2, p. 5–7, 2007.

21. BIEBER, C. G. Progress with 25% nickel steels for high strength applications. **Metal Progress**, v. 78, n. 5, p. 99, 1960.

22. BIEBER, C. G. Nickel alloy. **United States Patent 3.093.518**, 1963.

23. DECKER, R. F.; EASH, J. T.; GOLDMAN, A. J. 18% nickel maraging steel. **Transactions ASM**, v. 55, p. 58–76, 1962.

24. SHA, W.; GUO, Z. **Maraging steels: Modelling of microstructure, properties and applications**. New York: Woodhead Publishing Limited, 2009.

25. MARQUIS, E. A. et al. New Insights into the Atomic-Scale Structures and Behavior of Steels. **Microscopy Today**, v. 20, n. 4, p. 44–48, 2012.

26. SCHNITZER, R. et al. Reverted austenite in PH 13-8 Mo maraging steels. **Materials Chemistry and Physics**, v. 122, n. 1, p. 138–145, 2010.

27. VICENTE, A. DE A.; BRANDI, S. D.; PADILHA, A. F. Efeito Do Teor De Molibdênio Nas Curvas De Endurecimento Por Precipitação E Na Resistência À Oxidação a Altas Temperaturas De Aços Maraging De Ultra Alta Resistência Mecânica. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 12, n. 3, p. 179–187, 2015.

28. DA FONSECA, D. P. M. et al. A short review on ultra-high-strength maraging steels and future perspectives. **Materials Research**, v. 24, n. 1, p. 1–11, 2021.

29. DE FARIAS AZEVEDO, C. R. et al. An overview of the recurrent failures of duplex stainless steels. **Engineering Failure Analysis**, v. 97, p. 161–188, 1 mar. 2019.

30. Ansys GRANTA EduPack software, ANSYS, Inc., Cambridge, UK. ([www.ansys.com/materials](http://www.ansys.com/materials)). 2018.

31. SILVA, A. L. V. DA C. E; MEI, P. R. Capítulo 9 - Processos especiais de refino e obtenção de aços e ligas especiais. In: **Aços e ligas especiais**. 2ª edição ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2008. p. 532–560.

32. DEBROY, T. et al. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties. **Progress in Materials Science**, v. 92, p. 112–224, 1 mar. 2018.
33. GEHRICKE, B.; SCHRUFF, I. **Trends in plastic mould steel applications** (F. Jeglitsch, R. Ebner, H. Leitner, Eds.) Tool steels in the next century, 5th International Conference on Tooling. **Anais...Leoben**: 1999
34. MOURITZ, A. P. **Introduction to Aerospace Materials: chapter 11 - Steels for aircraft structures 11.1**. Oxford: Woodhead Publishing, 2012.
35. FEDERATION OF AMERICAN SCIENTISTS. **Engineering Considerations for Gas Centrifuges**. Disponível em: <<https://fas.org/issues/nonproliferation-counterproliferation/nuclear-fuel-cycle/uranium-enrichment-gas-centrifuge-technology/engineering-considerations-gas-centrifuges/>>. Acesso em: 27 jul. 2020.
36. TIAN, J. et al. Effect of deformation on precipitation hardening behavior of a maraging steel in the aging process. **Materials Characterization**, v. 155, n. July, p. 109827, 2019.
37. OPHUS, C. Four-Dimensional Scanning Transmission Electron Microscopy (4D-STEM): From Scanning Nanodiffraction to Ptychography and Beyond. **Microscopy and Microanalysis**, n. May, 2019.
38. SLATER, T. J. A. et al. Understanding the limitations of the Super-X energy dispersive x-ray spectrometer as a function of specimen tilt angle for tomographic data acquisition in the S/TEM. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 522, n. 1, p. 012025, 11 jun. 2014.
39. STEINHAUSER, M.; HIERMAIER, S. A Review of Computational Methods in Materials Science: Examples from Shock-Wave and Polymer Physics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, n. 12, p. 5135–5216, 1 dez. 2009.
40. SINGH, V. et al. Recent trends in computational tools and data-driven modeling for advanced materials. **Materials Advances**, v. 3, n. 10, p. 4069–4087, 2022.
41. BERNS, H.; THEISEN, W. **Ferrous materials: Steel and Cast Iron**. Berlin: Springer, 2008. v. 53
42. CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach**. 3rd. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
43. KRAUSS, G. **Steels: processing, structure, and performance**. 2nd. ed. Ohio: ASM International, 2015.
44. DE CARVALHO, L. G. et al. A Dilatometric study of the phase transformations in 300 and 350 maraging steels during continuous heating rates. **Materials Research**, v. 16, n. 4, p. 740–744, 2013.
45. DAVID A. PORTER; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. Y. **Phase transformations in metals and alloys**. 3rd. ed. Boca Raton: CRC Press, 2009. v. 59
46. MAKI, T.; TSUZAKI, K.; TAMURA, I. The Morphology of Microstructure Composed of Lath Martensites in Steels. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 20, n. 4, p. 207–214, 1980.

47. ZHOU, T. et al. Exploring the relationship between the microstructure and strength of fresh and tempered martensite in a maraging stainless steel Fe–15Cr–5Ni. **Materials Science and Engineering: A**, v. 745, p. 420–428, 2019.
48. MORITO, S. et al. The morphology and crystallography of lath martensite in alloy steels. **Acta Materialia**, v. 54, n. 19, p. 5323–5331, 2006.
49. MORITO, S. et al. The morphology and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys. **Acta Materialia**, v. 51, n. 6, p. 1789–1799, 2003.
50. MORITO, S. et al. Effect of Austenite Grain Size on the Morphology and Crystallography of Lath Martensite in Low Carbon Steels. **ISIJ International**, v. 45, n. 1, p. 91–94, 2005.
51. AARONSON, H. I.; ENOMOTO, M.; LEE, J. K. **Mechanisms of diffusional phase transformations in metals and alloys**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, 2010.
52. DESCHAMPS, A.; HUTCHINSON, C. R. Precipitation kinetics in metallic alloys: Experiments and modeling. **Acta Materialia**, v. 220, 2021.
53. SHEWMON, P. **Diffusion in Solids**. 2nd. ed. Cham: Springer, 2016.
54. GALE, W. F.; TOTEMEIER, T. C. **Smithells Metals Reference Book**. 8th. ed. Chennai: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004.
55. HORNBOGEN, E. Hundred years of precipitation hardening. **Journal of Light Metals**, v. 1, n. 2, p. 127–132, 2001.
56. HORNBOGEN, E. Formation of nanoscale particles and their effect on properties. **Zeitschrift für Metalkunde**, v. 94, p. 74–80, 2003.
57. ARGON, A. S. **Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity**. Oxford: Oxford University Press, 2008.
58. MOURITZ, A. P. **Introduction to Aerospace Materials: chapter 4 - Strengthening of metal alloys**. Oxford: Woodhead Publishing, 2012.
59. WANG, J. et al. Transformation from cluster to nano-precipitate in microalloyed ferritic steel. **Scripta Materialia**, v. 160, p. 53–57, 2019.
60. MAGANÉE, A. et al. **Cobalt monograph series - Cobalt-containing high-strength steels: a critical review of the physical metallurgy of cobalt-containing high-strength steels, and a survey of their processing, properties and uses**. Brussels: Centre D'Information du Cobalt, 1974.
61. GUO, Z.; SHA, W. Quantification of precipitation hardening and evolution of precipitates. **Materials Transactions**, v. 43, n. 6, p. 1273–1282, 2002.
62. FANG, J. Y. C. et al. Multicomponent Precipitation and Strengthening in Intermetallic-Strengthened Alloys. **Frontiers in Materials**, v. 9, n. June, p. 2–7, 2022.
63. MARTIN, J. W.; DOHERTY, R. D.; CANTOR, B. **Stability of microstructure in metallic systems**. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

64. PEREIRA, L. DOS S. et al. Wilhelm Ostwald para além do antiatomismo. v. 44, n. 2, p. 256–266, 2021.
65. GREENWOOD, G. W. The mechanics of phase transformations: Particle Coarsening. **Monograph and Report Series nº 33, Proceedings of an International Symposium organized by the Institute of Metals and held in the University of Manchester from 3 to 5 July 1968, Institute of Metals, London**, p. 306–310, 1969.
66. BALLUFFI, R. W.; ALLEN, S. M.; CARTER, W. C. **Kinetics of materials**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
67. PEREZ, M. Gibbs-Thomson effects in phase transformations. **Scripta Materialia**, v. 52, n. 8, p. 709–712, 2005.
68. ARDELL, A. J. Precipitation Hardening. **Metallurgical Transactions A**, v. 16A, p. 2132–2165, 1985.
69. LIFSHITZ, I. M.; SLYOZOV, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. **Journal of Physics and Chemistry**, v. 19, p. 35–50, 1961.
70. WAGNER, C. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). **Zeitschrift für Elektrochemie**, v. 65, p. 581–591, 1961.
71. SMITH, G. C. Age hardening of metals. **Progress in Metal Physics**, v. 1, p. 163–192, 1949.
72. KELLY, A.; NICHOLSON, R. B. Precipitation hardening. **Progress in Materials Science**, v. 10, n. 3, p. 151–391, 1963.
73. DIETER, G. E. **Mechanical Metallurgy**. Tokyo: McGraw-Hill, 1976.
74. SHA, W. **Materials Science to Structural Engineering - Chapter 7: Low Nickel Maraging Steel**. London: Springer Verlag, 2013.
75. BLANKENSHIP, C. P.; HORNBOKEN, E.; STARKE, E. A. Predicting slip behavior in alloys containing shearable and strong particles. **Materials Science and Engineering A**, v. 169, n. 1–2, p. 33–41, 1993.
76. PETERS, D. T.; CUPP, C. R. The kinetics of ageing reactions in 18%Ni maraging steels. **Transactions AIME**, v. 236, n. 1420–1429, 1966.
77. BANERJEE, B. R.; HAUSER, J. J.; CAPENOS, J. M. Role of Cobalt in the Marage-Type Alloy Matrix. **Metal Science Journal**, v. 2, n. 1, p. 76–80, 1968.
78. BOURGEOT, J. et al. Hardening Fe-Ni-Mo and Fe-Ni-Co-Mo martensitic alloys by tempering. **IRSID International Report N° 116**, 1971.
79. NIU, M. C. et al. Synergistic alloying effects on nanoscale precipitation and mechanical properties of ultrahigh-strength steels strengthened by Ni<sub>3</sub>Ti, Mo-enriched, and Cr-rich co-precipitates. **Acta Materialia**, v. 209, p. 116788, 2021.
80. SAITO, S.; BECK, P. A. The crystal structure of MoNi<sub>3</sub>. **Transactions AIME**, v. 215, p. 938–941, 1959.

81. LAVES, F.; WALLBAUM, H. J. Die Kristallstruktur von Ni<sub>3</sub>Ti und Si<sub>2</sub>Ti. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 101, p. 78–93, 1939.
82. SANTHY, K.; KUMAR, K. C. H. Thermodynamic assessment of Mo-Ni-Ti ternary system by coupling first-principle calculations with CALPHAD approach. **Intermetallics**, v. 18, p. 1713–1721, 2010.
83. ITOH, K.; FUJITA, Y.; KANEMATSU, K. Structural and magnetic properties of the pseudobinary system Zr<sub>1-x</sub> Mox Fe<sub>2</sub>. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 36, n. 4, p. 1024–1028, 1974.
84. DE ALMEIDA, M. J. M. et al. Structure Analysis of Laves phases with titanium. **Portugaliae Physica**, v. 11, p. 219–227, 1980.
85. BAKER, H. **ASM Handbook (Volume 3: Alloy Phase Diagrams)**. Estados Unidos: [s.n.].
86. RAGHAVAN, V. Fe-Mo-Ti (Iron-Molybdenum-Titanium). **Journal of Phase Equilibria**, v. 24, n. 2, p. 182–183, 2003.
87. KNOWLES, A. J. et al. Phase Equilibria in the Fe-Mo-Ti Ternary System at 1173 K (900 °C) and 1023 K (750 °C). **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 48, n. 9, p. 4334–4341, 5 set. 2017.
88. KNOWLES, A. J. et al. Data on a Laves phase intermetallic matrix composite in situ toughened by ductile precipitates. **Data in Brief**, v. 14, p. 489–493, 1 out. 2017.
89. KNOWLES, A. J. et al. Phase equilibria in the Fe-Mo-Ti ternary system at 1000 °C. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 60, p. 160–168, 1 nov. 2016.
90. TIAN, J. et al. A New Maraging Stainless Steel with Excellent Strength–Toughness–Corrosion Synergy. **Materials**, v. 10, n. 11, p. 1293, 10 nov. 2017.
91. DRAPIER, J. M. et al. Etude structurale de l’acier maraging, nuance 400. **Cobalt**, v. 50, p. 29–31, 1971.
92. FLOREEN, S. Maraging steels. In: **Metals Handbook - VOLUME 1: Properties and selection, Irons and steels**. 9th. ed. United States of America: ASM International, 1978. p. 445–452.
93. CARVALHO, L. G. DE. **Um Estudo Cinético da Precipitação de Compostos Intermetálicos e da Reversão Da Martensita em Aços Maraging 300 E 350**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2016.
94. CRIMMINS, P. P. Evaluation of high-nickel maraging steels for application in large booster motor fabrication. In: **Third Maraging Project Review, Air Force Materials Laboratory Tech. Doc. Rept. RTD-TDR 63-4048**, p. 96, 1963.
95. DIENST, W. Hoch-Temperatur-Werkstoffe. **Werkstofftechnische Verlagsgesellschaft m.b.H**, p. 72–89, 1979.
96. LAQUE, F. L.; COPSON, H. R. **Corrosion Resistance of Metals and Alloys**. 2nd. ed.

New York: Reinhold Publishing Corporation, 1963.

97. GREYLING, C. J.; KOTZÉ, I. A.; VILJOEN, P. E. The kinetics of oxide film growth on Maraging steel as described by space-charge effects. **Surface and Interface Analysis**, v. 16, n. 1–12, p. 293–298, 1990.

98. BROPHY, J. H.; ROSE, R. M.; WULFF, J. Capítulo 9 - Oxidação. In: **Ciência dos materiais - Volume 2: Propriedades termodinâmicas**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora LTDA, 1972. p. 125–135.

99. FRIÁK, M.; SCHINDLMAYR, A.; SCHEFFLER, M. *Ab initio* study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. **New Journal of Physics**, v. 9, n. 1, p. 5–5, 17 jan. 2007.

100. JUDGE, W. D. et al. E-logpO<sub>2</sub> diagrams for ironmaking by molten oxide electrolysis. **Electrochimica Acta**, v. 247, p. 1088–1094, 2017.

101. PFISTERMEISTER, M.; KRAPF, H.; COESTER, E. Process for the formation of an anticorrosive, oxide layer on maraging steel. **United States Patent 4.141.759**, 1979.

102. REZEK, J.; KLEIN, I. E.; YAHALOM, J. Structure and corrosion resistance of oxides grown on maraging steel in steam at elevated temperatures. **Applied Surface Science**, v. 108, n. 1, p. 159–165, 1997.

103. UNDERWOOD, E. E. Quantitative Metallography. In: **ASM Handbook - VOLUME 9: Metallography and Microstructures**. 9th. ed. United States of America: ASM International, 1985.

104. HIGGINSON, R. L.; SELLARS, C. M. **Worked examples in quantitative metallography**. London: Maney/IOM3, 2003.

105. SOUZA, S. A. DE. **Ensaio mecânicos dos materiais**. 5<sup>a</sup> edição ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1982.

106. GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 4th. ed. New York: Springer, 2018.

107. RANDLE, V. **Microtexture determination and its applications**. London: The Institute of Materials, 1992.

108. RANDLE, V.; ENGLER, O. **Introduction to texture analysis**. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 2000.

109. ZILNYK, K. D. et al. Misorientation distribution between martensite and austenite in Fe-31 wt%Ni-0.01 wt%C. **Acta Materialia**, v. 143, p. 227–236, 2018.

110. D. B. WILLIAMS; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopes**. 2nd. ed. New York: Springer, 2009. v. 32

111. CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray diffraction**. 3rd. ed. United State of America: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1956.

112. LADD, M.; PALMER, R. **Structure determination by X-ray crystallography**. 5th. ed.

New York: Springer, 2013.

113. FEITOSA, A. L. M. **Efeito da Laminação a Frio na Reversão Parcial da Martensita em Austenita durante Tratamento Térmico de Envelhecimento de Aço Maraging 350 - Dissertação (Mestrado em Ciências)**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2020.

114. CANOVIC, S.; JONSSON, T.; HALVARSSON, M. Grain contrast imaging in FIB and SEM. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 126, 2008.

115. PEREZ, G. et al. Analytical microscopy studies of nitrogen solubility in austenite and ferrite upon welding of hyper duplex steel. **Microscopy and Microanalysis**, v. 27, n. S1, p. 3196–3198, 2021.

116. YAHIRO, Y. et al. Crystallographic orientation contrast associated with Ga<sup>+</sup> ion channelling for Fe and Cu in focused ion beam method. **Journal of Electron Microscopy**, v. 53, n. 5, p. 571–576, 2004.

117. GIANNUZZI, L. A.; MICHAEL, J. R. Comparison of Channeling Contrast between Ion and Electron Images. **Microscopy Microanalysis**, v. 19, p. 344–349, 2013.

118. KRAUSS, G. Solidification, segregation, and banding in carbon and alloy steels. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 34, n. 6, p. 781–792, dez. 2003.

119. LIU, K. et al. Effect of Solidifying Structure on Centerline Segregation of S50C Steel Produced by Compact Strip Production. **Coatings**, v. 11, n. 12, p. 1497, 5 dez. 2021.

120. 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.

121. DESCOTES, V. et al. TEM Characterization of a Titanium Nitride (TiN) Inclusion in a Fe-Ni-Co Maraging Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 46, n. 7, p. 2793–2795, 2015.

122. VIANA, N. F.; NUNES, C. D. S.; DE ABREU, H. F. G. The variant selection in the transformation from austenite to martensite in samples of maraging-350 steel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, n. 4, p. 298–302, 2013.

123. GOMES DA SILVA, M. J. et al. The effect of prior austenite grain size on hydrogen embrittlement of Co-containing 18Ni 300 maraging steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 33, p. 18606–18615, 2019.

124. HOSSAIN, R. et al. Stability of retained austenite in high carbon steel under compressive stress: An investigation from macro to nano scale. **Scientific Reports**, v. 6, n. March, p. 1–11, 2016.

125. ZHOU, S. B. et al. Effect of retained austenite on impact toughness and fracture behavior of medium carbon submicron-structured bainitic steel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 14, p. 1021–1034, 2021.

126. KOZŁOWSKA, A. et al. Microstructure evolution and mechanical stability of retained austenite in medium-Mn steel deformed at different temperatures. **Materials**, v. 12, n. 18, 2019.



127. CARVALHO, L. G. DE. **Estudo Dilatométrico Das Transformações De Fase Em Aços Maraging M300 E M350**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2012.
128. KHAN, A. N.; SALAM, I.; TAUQIR, A. Formation of solid-state dendrites in an alloy steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 179, n. 1, p. 33–38, 2004.
129. MILLÁN, J. et al. Designing Heusler nanoprecipitates by elastic misfit stabilization in Fe-Mn maraging steels. **Acta Materialia**, v. 76, p. 94–105, 2014.
130. 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, 2009.
131. KIM, J.-G. et al. Circular Fast Fourier Transform Application: A Useful Script for Fast Fourier Transform Data Analysis of High-resolution Transmission Electron Microscopy Image. **Applied Microscopy**, v. 44, n. 4, p. 138–143, 30 dez. 2014.
132. THOMPSON-RUSSELL, K. C.; EDINGTON, J. W. **Practical Electron Microscopy in Materials Science**. London: Red Globe Press, 1977.
133. LUO, Z. **A practical guide to transmission electron microscopy, Volume I: Fundamentals**. New York: Momentum Press, 2016.
134. LUO, Z. **A Practical Guide to Transmission Electron Microscopy, Volume II: Advanced Microscopy**. New York: Momentum Press, 2016.
135. STILLER, K.; DANOIX, F.; HÄTTESTRAND, M. Mo precipitation in a 12Cr–9Ni–4Mo–2Cu maraging steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 250, n. 1, p. 22–26, 15 jul. 1998.
136. SOBCZAK, K. et al. Detection of Si doping in the AlN/GaN MQW using Super X – EDS measurements. **Micron**, v. 134, p. 102864, 1 jul. 2020.
137. QUE, Z. et al. Enhanced heterogeneous nucleation of Al<sub>6</sub>(Fe,Mn) compound in Al alloys by interfacial segregation of Mn on TiB<sub>2</sub> particles surface. **Materials Letters**, v. 323, p. 132570, 15 set. 2022.
138. ZHANG, B. et al. Quasi-in-situ observing the growth of native oxide film on the FeCr<sub>15</sub>Ni<sub>15</sub> austenitic alloy by TEM. **Corrosion Science**, v. 140, p. 1–7, 2018.
139. HECZKO, M. et al. Elemental segregation to lattice defects in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy during high temperature exposures. **Acta Materialia**, v. 208, 2021.
140. STAN, C. V.; TAMURA, N. Synchrotron X-ray microdiffraction and fluorescence imaging of mineral and rock samples. **Journal of Visualized Experiments**, v. 2018, n. 136, p. 1–10, 2018.
141. BURKE, K. E. Chemical Extraction of Refractory Inclusions from Iron- and Nickel-Base Alloys. **Metallography**, v. 8, p. 473–488, 1975.
142. PADILHA, A. F. **Utilização da extração de precipitados na identificação de**

**constituíntes microestruturais** Anais do XXXVIII Congresso Anual da ABM, vol 3. **Anais...**1983

143. FONSECA, D. P. M. D. et al. Austenite Formation in the Oxidized Layer of Ultra-High-Strength 13Ni15Co10Mo Maraging Steel. **Metals**, v. 12, p. 2115–2125, 2022.

144. KLEIN, I. E.; SHARON, J.; YANIV, A. E. A Mechanism of Oxidation of Ferrous Alloys by Super-Heated Steam. **Scripta Metallurgica**, v. 15, p. 141–144, 1981.

145. DE SOUZA MARTINS CARDOSO, A. et al. Structural characterization of iron oxide grown on 18% Ni-Co-Mo-Ti ferrous base alloy aged under superheated steam atmosphere. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 119, n. 3–4, p. 1757–1768, 2022.

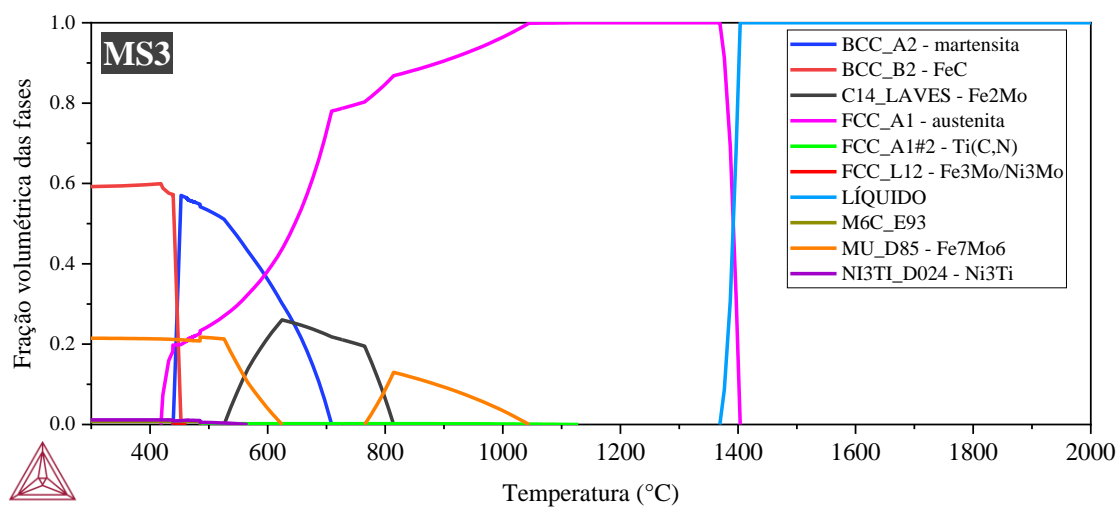
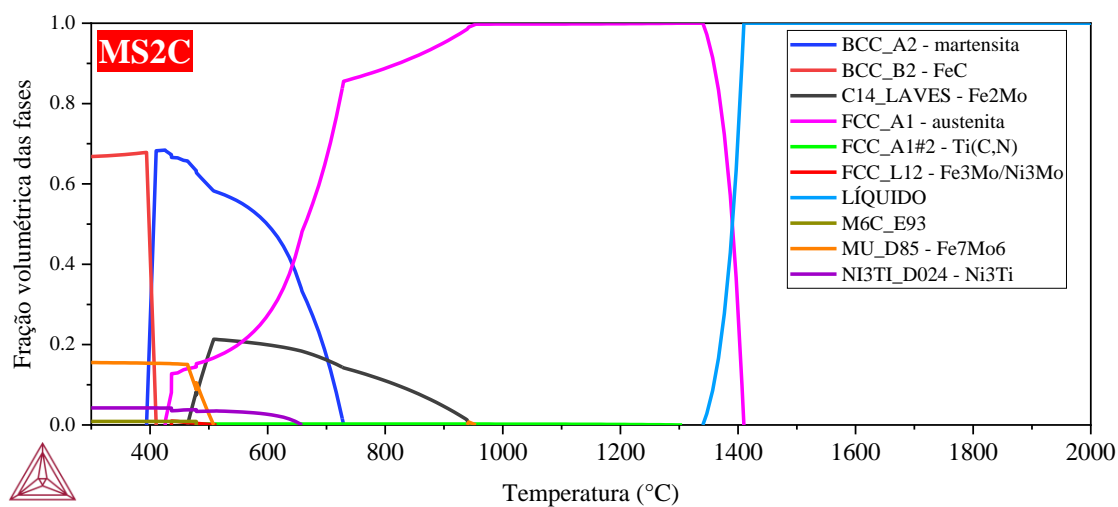
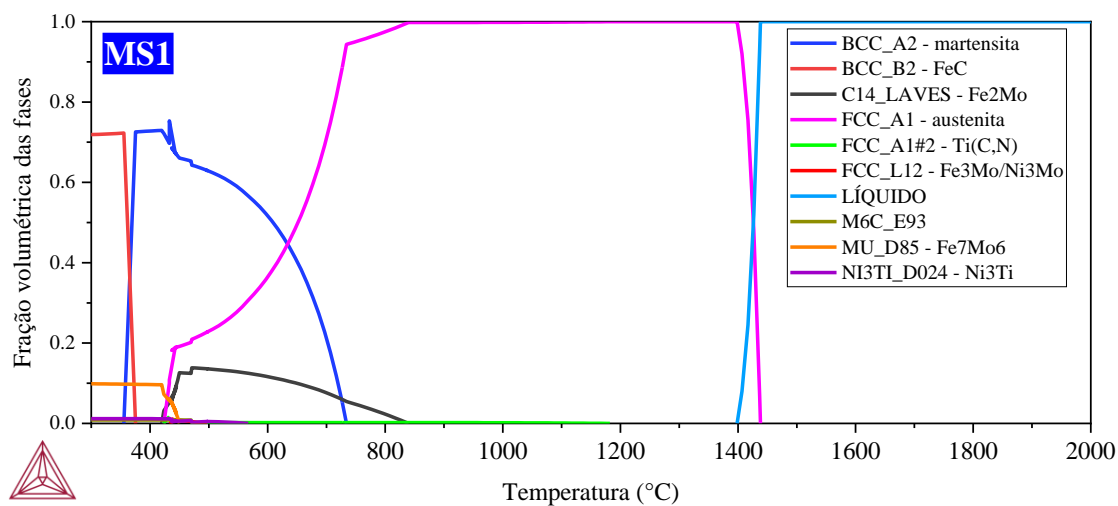
146. KLEIN, I. E.; YANIV, A. E.; SHARON, J. The oxidation mechanism of Fe-Ni-Co alloys. **Oxidation of Metals**, v. 16, n. 1–2, p. 99–106, 1981.

147. FLOREZ, M. A. C. et al. Production and Characterization of Oxides Formed on Grade 300 and 350 Maraging Steels Using two Oxygen / Steam Rich Atmospheres. **Materials Research**, v. 25, p. 1–16, 2022.

148. EL-SALAM, H. M. A. et al. A Creation of Poly(N-2-hydroxyethylaniline-co-2-chloroaniline) for Corrosion Control of Mild Steel in Acidic Medium. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 6, n. 2, p. 1–14, 2020.

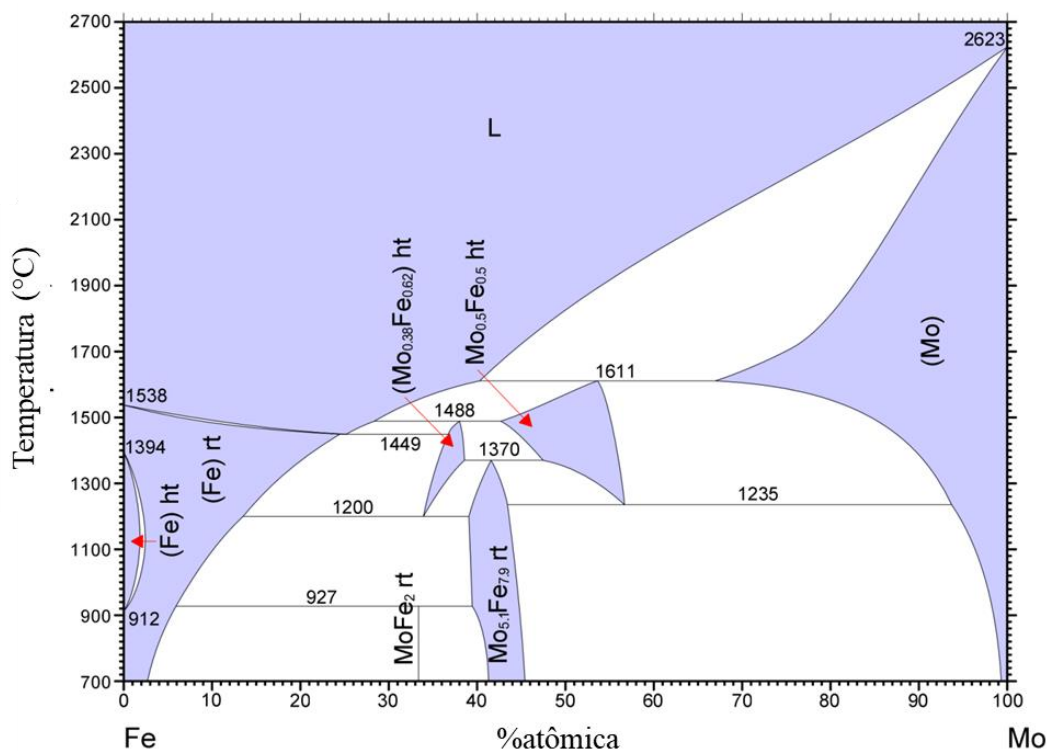
## APÊNDICE

APÊNDICE A – Imagens de simulação por Thermo-Calc da fração volumétrica das possíveis fases presentes no equilíbrio contendo as fases: BCC\_B2-FeC e MC6\_E93.

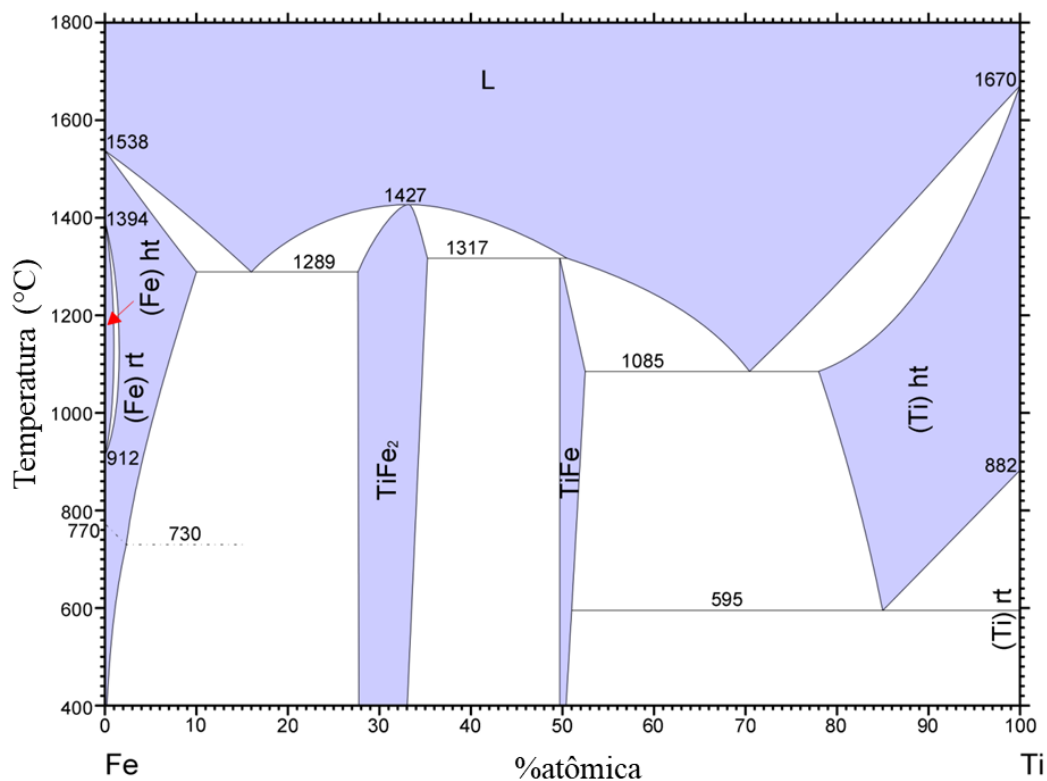


## ANEXO

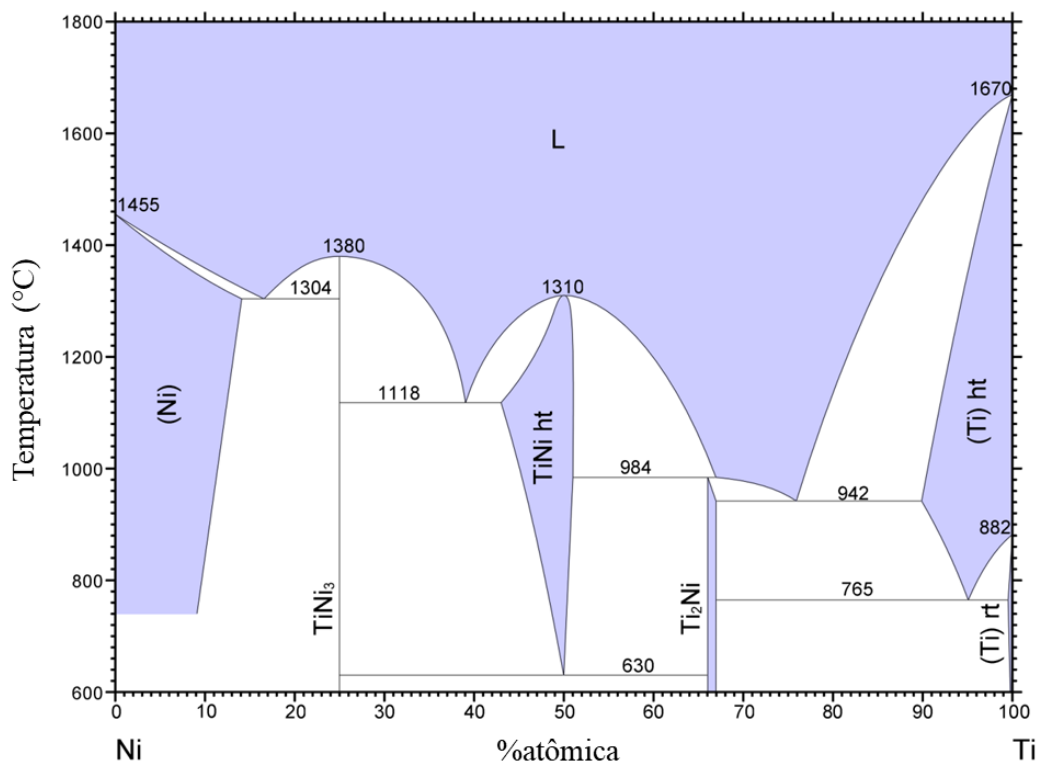
## ANEXO A – Diagramas de fases Fe-Mo, Fe-Ti, Ni-Ti e Mo-Ti



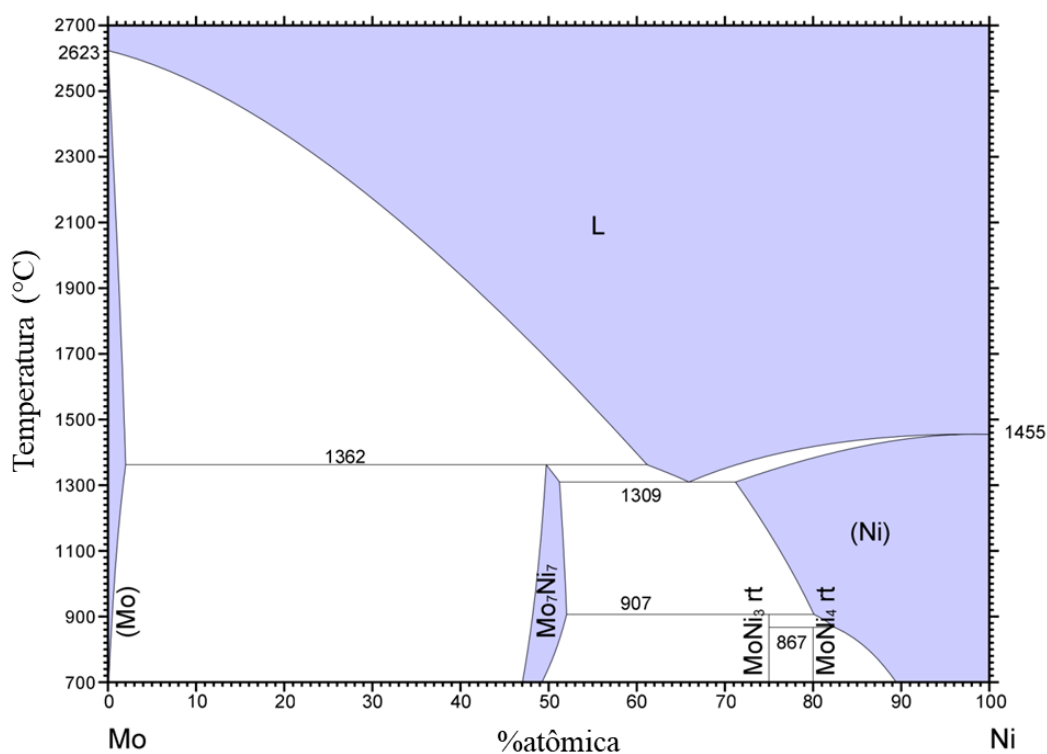
A., F. G. Fe-Mo (Iron-Molybdenum). II Ed., Ed. T.B. Massalski, v. 2, p. 1726–1728, 1990.



J.L., M. Fe-Ti (Iron-Titanium). II Ed., Ed. T.B. Massalski, v. 2, p. 1783–1786, 1990.



J.L. M. Ni-Ti (Nickel-Titanium), Binary Alloy Phase Diagrams. II Ed., Ed. T.B. Massalski, v. 3, p. 2874–2876, 1990.



H., O. Ni-Mo phase diagram. J. Phase Equilib., v. 12, p. 703, 1991.

ANEXO B – Distâncias interplanares (em angstrom) das possíveis fases presentes nos aços maraging.

Ni <sub>3</sub> Mo	Ni <sub>3</sub> Ti	Fe <sub>2</sub> Ti	Fe <sub>2</sub> Mo	Fe <sub>7</sub> Mo <sub>6</sub>	Martensita CCC	Austenita CFC
CIF: 105046	CIF: 30216	CIF: 107646	CIF: 632626	CIF: 632620	CIF: 64795	CIF: 44862
4,448	4,4133	4,1457	4,118	4,0617	2,0407	2,1055
3,3419	3,8971	3,9075	3,8835	3,0619	1,443	1,8234
3,2455	3,0241	3,6623	3,6382	2,7137	1,1782	1,2893
3,0645	2,548	2,8435	2,8253	2,6904	1,0204	1,0996
2,6218	2,3449	2,3935	2,3775	2,2564	0,9126	1,0527
2,532	2,2066	2,2057	2,1918	2,0309	0,8331	0,8366
2,224	2,1326	2,0728	2,059	1,9106	0,7713	
2,2005	1,9485	2,041	2,0277	1,8542		
2,114	1,7254	2,0036	1,9902	1,735		
2,0363	1,6681	1,8311	1,8191	1,626		
1,9683	1,6354	1,7625	1,7512	1,5668		
1,9519	1,5478	1,622	1,6115	1,5309		
1,9093	1,4711	1,5669	1,5564	1,5267		
1,8346	1,4485	1,5363	1,5261	1,3568		
1,7866	1,4287	1,4543	1,4447	1,3539		
1,6709	1,299	1,3819	1,3727	1,3452		
1,6228	1,274	1,3608	1,3517	1,3334		
1,5782	1,224	1,3427	1,3339	1,3306		
1,5677	1,2109	1,3028	1,2942	1,2869		
1,554	1,1741	1,2208	1,2127	1,2405		
1,5322	1,1195	1,1968	1,1888	1,2115		
1,5245	1,0125	1,1498	1,1421	1,2053		
1,4827	1,005	1,1443	1,1367	1,1947		
1,4785	0,9836	1,1376	1,13	1,1628		
1,4666	0,9509	1,103	1,0957	1,1282		
1,4229	0,8493	1,0519	1,045	1,1198		
1,3991		0,9511	0,9447	1,095		
1,3577		0,9441	0,9378	1,0688		
1,3486		0,9241	0,918	1,0418		
1,3446		0,8934	0,8875	1,0352		
1,3435		0,7978	0,7925	1,0257		
1,3109		0,7817	0,7765	1,0206		
1,2986				0,9864		
1,2813				0,9584		
1,2794				0,95		
1,2646				0,9337		
1,2246				0,9046		
1,2139				0,8968		
1,1904				0,8829		
1,1868				0,8521		
1,1804				0,8263		

1,1588
1,1345
1,114
1,0946
1,0818
1,0773
1,0772
1,0512
1,0215
1,0013
0,9855
0,9728
0,9473
0,8739