

**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

**Ingrid Louise Pereira Lohmann**

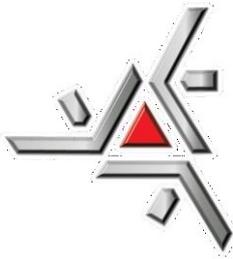
**UM ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,  
HIPERFINAS E MAGNÉTICAS DO AÇO MARAGING-300,  
ENVELHECIDO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES**

**Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior  
Coorientador: Prof. Dr. Paulo Willian C. Sarvezuk**

---

Maringá – PR  
2019

---



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

**Ingrid Louise Pereira Lohmann**

**UM ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,  
HIPERFINAS E MAGNÉTICAS DO AÇO MARAGING-  
300, ENVELHECIDO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

**Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior  
Coorientador: Prof. Dr. Paulo Willian C. Sarvezuk**

---

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**  
**(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)**

Lohmann, Ingrid Louise Pereira

L833e Um estudo das propriedades estruturais, hiperfinas e magnéticas do aço maraging-300, envelhecido sob diferentes condições/ Ingrid Louise Pereira Lohmann. -- Maringá, 2019.

73 f. : il. color, figs. , tabs.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior.  
Coorientador: Prof. Dr. Paulo Willian Sarvezuk.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.

1. Maraging-300. 2. Martensita. 3. Austenita. 4. Espectroscopia Mössbauer. 5. Difração de raios X. 6. Propriedades magnéticas. I. Paesano Júnior, Andrea, orient. II. Sarvezuk, Paulo Willian, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 22. ED.530.41

Jane Lessa Monção CRB 1173/97

INGRID LOUISE PEREIRA LOHMANN

**UM ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, HIPERFINAS E  
MAGNÉTICAS DO AÇO MARAGING-300, ENVELHECIDO SOB  
DIFERENTES CONDIÇÕES**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual  
de Maringá, como requisito parcial para a  
obtenção do título de mestre.

Aprovado em:

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior - Orientador  
Universidade Estadual de Maringá

---

Prof. Dr. Paulo Willian Carvalho Sarvezuk - Coorientador  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Profa. Dra. Sabrina Nicolodi de Oliveira Viegas  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Prof. Dr. Reginaldo Barco  
Universidade Estadual de Maringá

---

Dedico este trabalho à minha mãe pelo melhor patrimônio que alguém pode ter: o acesso ao conhecimento.

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, principalmente à minha mãe Angela Maria Pereira por me incentivar, desde pequena, a estudar e batalhar pelos meus sonhos.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior e ao meu Coorientador Prof. Dr. Paulo Willian Carvalho Sarvezuk não só pela constante orientação neste trabalho, mas sobretudo por terem me acolhido no grupo de pesquisa.

Aos colegas que de laboratório também pelo acolhimento, mas principalmente pelo companheirismo durante esses anos do meu curso de mestrado.

À professora Profa. Dra. Sabrina Nicolodi Viegas do Instituto de Física – UFRGS pelas medidas magnéticas.

À CAPES e à CNPq pelo apoio financeiro indispensável durante essa jornada.

O meu mais sincero obrigada!

---

*Erros só provam que você está tentando.*

Luxana Crownguard

---

## RESUMO

No presente trabalho, caracterizamos amostra de aço Maraging-300. O aço foi submetido a diferentes condições de envelhecimento. As amostras foram caracterizadas estruturalmente através de difração de raios X (refinamento Rietveld), as propriedades hiperfinas foram analisadas utilizando-se a espectroscopia Mössbauer e as magnéticas através de medidas de magnetização. Os resultados mostram que o aço solubilizado é realmente martensítico, possuindo uma distorção cristalográfica em sua simetria cúbica (que geralmente é atribuída à martensita). O tratamento térmico de envelhecimento induz um rearranjo atômico na fase martensita, o que leva a uma mudança na composição dessa fase e também nos parâmetros de rede, enquanto que a reversão da austenita varia conforme o tempo e temperaturas empregados durante o tratamento térmico de envelhecimento. A distorção tetragonal da simetria cúbica na fase martensítica permanece após o envelhecimento. As fases martensita e austenita, assim como os seus parâmetros hiperfinos, foram obtidos em todas as condições estudadas. Os resultados obtidos são similares àqueles reportados na literatura dos aços Maraging-300 e Maraging-350.

**Palavras-chave:** Maraging-300, martensita, austenita, espectroscopia Mössbauer, difração de raios X, propriedades magnéticas.

---

## ABSTRACT

In the present work, we characterized Maraging-300 steel sample. The alloy was subjected to different aging conditions. The samples were structurally characterized by X-ray diffraction (Rietveld refinement), the hyperfine properties were analyzed using Mössbauer spectroscopy and the magnetic ones by means of magnetization measurements. The results show that the solubilized steel is actually martensitic, having a crystallographic distortion in the cubic symmetry (usually attributed to martensite). The thermal treatment of aging induces an atomic rearrangement in the martensite phase, which leads to a change in the composition of this phase and also in the network parameters, whereas the reversal of the austenite varies according to the time and temperatures used during the thermal aging treatment. The tetragonal distortion of the cubic symmetry in the martensitic phase remains after aging. The martensite and austenite phases, as well as their hyperfine parameters, were obtained in all conditions studied. The results obtained are similar to those reported in the Maraging-300 and Maraging-350 steel literature.

**Keywords:** Maraging-300, martensite, austenite, Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, magnetic properties

---

# LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 EVOLUÇÃO DO PREÇO DO CO ENTRE AS DÉCADAS DE 70 E 80 [15].....	20
FIGURA 2 DIAGRAMA DE FASES EM EQUILÍBRIO DO SISTEMA FE-NI [14].....	22
FIGURA 3 DIAGRAMA DE FASES METAESTÁVEL PARA UM SISTEMA FE-NI [14].....	22
FIGURA 4 ESTRUTURA MARTENSÍTICA EM RIPAS DE UM AÇO COM 0,2% C (EM MASSA) OBTIDA ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ÓTICA [18].....	23
FIGURA 5 IMAGEM ÓPTICA CLARA DA MARTENSITA DE PLACA EM FE-C OBTIDA ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ÓTICA [19].....	23
FIGURA 6 RESISTIVIDADE ELÉTRICA VERSUS TEMPO DE ENVELHECIMENTO A 455 °C (850°F) PARA OS AÇOS MARAGING FE-18Ni-5Mo E FE-18Ni-5Mo-8Co MOSTRANDO INTERAÇÃO Co/Mo [14].....	27
FIGURA 7 DUREZA VERSUS TEMPO DE ENVELHECIMENTO A 455°C (850°F) PARA OS AÇOS MARAGING FE-18Ni-5Mo E FE-18Ni-5Mo-8Co [14].....	27
FIGURA 8 CORRELAÇÃO ENTRE FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE AUSTENITA REVERTIDA E DUREZA DE MARAGING-300 ANTES E APÓS ENSAIOS DE FLUÊNCIA A 550°C, 600°C [22].....	28
FIGURA 9 PARÂMETRO DE REDE DA FASE DE MARTENSITA VERSUS TEMPO DE ENVELHECIMENTO A 560 °C ,600 °C E 650 °C [23].....	29
FIGURA 10 COMPARAÇÃO DO DIFRATOGRAMAS DAS CONDIÇÕES ENVELHECIDAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE ENVELHECIMENTO [25].....	30
FIGURA 11 PADRÕES DE XRD DE AMOSTRAS DE AÇO MARAGING-300 TRATADAS COM SOLUÇÃO E ENVELHECIDA [26].....	31
FIGURA 12 ESPECTROS DE MÖSSBAUER DE SOLUÇÃO DE AÇO MARAGING-300 TRATADOS A 820°C DURANTE 30 MIN E ENVELHECIDOS A 440°C DURANTE VÁRIOS TEMPOS: (A) COMO TRATADO COM SOLUÇÃO; (B) 1 H; (C) 3 H; (D) 10 H; (E) 50 H; (F) 100 H [26].....	33
FIGURA 13 CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES DO CAMPO MAGNÉTICO HIPERFINO DE SOLUÇÃO DE AÇO MARAGING-300 TRATADAS E ENVELHECIDAS A 440 °C POR VÁRIOS TEMPOS [26].....	34
FIGURA 14 MÖSSBAUER PARA O AÇO MARAGING-350 [6].....	35

---

FIGURA 15 ESPECTROS DE MÖSSBAUER PARA O AÇO MARAGING-400 TRATADAS TERMICAMENTE (A), 480 °C / 3 H (B) E 580 °C / 3 H (C).....	37
FIGURA 16 MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO ( $M_s$ ) COMO FUNÇÃO DA AUSTENITA INVERTIDA NOS ESPÉCIMES RECOZIDOS [27].....	38
FIGURA 17 MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE ENVELHECIMENTO [25]. .....	39
FIGURA 18 FORÇA COERCIVA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE ENVELHECIMENTO [25]. .....	40
FIGURA 19 AMOSTRA ENVIADA PELO CTM-ARAMAR/SP AO LABORATÓRIO MATEP. ....	41
FIGURA 20 AMOSTRAS CORTADA NA PROPORÇÃO DE 1CMX1CM PARA REALIZAÇÃO DO ESTUDO DE TRATAMENTO TÉRMICO. ....	42
FIGURA 21 SISTEMA UTILIZADO PARA O TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS. ....	43
FIGURA 22 AMOSTRA COM ESPESSURA DIMINUÍDA APÓS O LIXAMENTO PARA A ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	44
FIGURA 23 ESPECTRÔMETRO MÖSSBAUER UTILIZADO PARA A ANÁLISE DAS AMOSTRAS. ....	46
FIGURA 24 DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA COMO-RECEBIDA. ....	47
FIGURA 25 DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS A 480 °C POR 3 H (A), 6 H (B) E 12 H (C). .....	48
FIGURA 26 DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS A 580 °C POR 3 H (A), 6 H (B) E 12 H (C). .....	49
FIGURA 27 DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS A 650 °C POR 3 H (A), 6 H (B) E 12 H (C). .....	50
FIGURA 28 RAZÃO $c/a$ DOS PARÂMETROS DE REDE PELO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO.....	52
FIGURA 29 RAZÃO $c/a$ DOS PARÂMETROS DE REDE PELAS TEMPERATURAS DE TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO.....	53
FIGURA 30 VOLUME DA AUSTENITA (%) PELO TEMPO DE ENVELHECIMENTO TÉRMICO. ....	54
FIGURA 31 ESPECTRO MÖSSBAUER DA AMOSTRA COMO-RECEBIDO. ....	55

---

FIGURA 32 ESPECTRO MÖSSBAUER DAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS A 480°C POR 3 H (A), 6 H (B) E 12 H (C). .....	56
FIGURA 33 COMPORTAMENTO DO $B_{HF}$ AO DECORRER DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO A 480 °C. ....	57
FIGURA 34 VARIAÇÃO DAS ÁREAS SUBESPECTRAIS COM O DECORRER DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO A 480 °C.....	58
FIGURA 35 ESPECTRO MÖSSBAUER DAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS A 580 °C POR 3 H (A), 6 H (B) E 12 H (C). ....	59
FIGURA 36 COMPORTAMENTO DO $B_{HF}$ AO DECORRER DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO A 580 °C. ....	60
FIGURA 37 VARIAÇÃO DAS ÁREAS SUBESPECTRAIS COM O DECORRER DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO A 580 °C.....	60
FIGURA 38 ESPECTRO MÖSSBAUER DAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS A 650°C POR 3 H (A), 6 H (B) E 12 H (C). ....	61
FIGURA 39 COMPORTAMENTO DO $B_{HF}$ AO DECORRER DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO A 650 °C. ....	62
FIGURA 40 VARIAÇÃO DAS ÁREAS SUBESPECTRAIS COM O DECORRER DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO A 650 °C.....	63
FIGURA 41 CURVA DE MAGNETIZAÇÃO <i>VERSUS</i> CAMPO APLICADO, PARA A AMOSTRA AÇO MARAGING-300 COMO-RECEBIDA. ....	64
FIGURA 42 CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO <i>VERSUS</i> CAMPO APLICADO, PARA A AMOSTRA AÇO MARAGING-300 ENVELHECIDAS A 480 °C. ....	65
FIGURA 43 CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO <i>VERSUS</i> CAMPO APLICADO, PARA A AMOSTRA AÇO MARAGING-300 ENVELHECIDAS A 580 °C .....	66
FIGURA 44 CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO <i>VERSUS</i> CAMPO APLICADO, PARA A AMOSTRA AÇO MARAGING-300 ENVELHECIDAS A 650 °C. ....	66
FIGURA 45 MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO ( $M_s$ ) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS A 480, 580 E 650 °C.....	67

---

FIGURA 46 MAGNETIZAÇÃO REMANENTE ( $M_R$ ) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS A 480, 580 E 650 °C.....	68
FIGURA 47 CAMPO COERCIVO ( $H_C$ ) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS A 480, 580 E 650 °C.....	69

---

# LISTA DE TABELAS

TABELA 1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FAMÍLIA COMERCIAL DOS AÇOS MARAGING.[14].....	19
TABELA 2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MARAGING COMERCIAIS SEM Co E COM BAIXO Co [14]20	
TABELA 3 COMPOSIÇÃO DO AÇO MARAGING-300 [28].....	41
TABELA 4 TEMPERATURAS E TEMPOS DO TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO REALIZADO NAS AMOSTRAS DE MARAGING-300. ....	43
TABELA 5 PARÂMETROS ESTRUTURAIS OBTIDOS PELO REFINAMENTO RIETVELD PARA AS AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE EM DIFERENTES CONDIÇÕES.....	51
TABELA 6 PARÂMETROS HIPERFINOS E ÁREAS SUBESPECTRAIS PARA A AMOSTRA COMO- RECEBIDA. ....	55
TABELA 7 PARÂMETROS HIPERFINOS E ÁREAS SUBESPECTRAIS PARA AS AMOSTRAS ENVELHECIDAS A 480°C POR 3, 6 E 12 H. ....	56
TABELA 8 PARÂMETROS HIPERFINOS E ÁREAS SUBESPECTRAIS PARA AS AMOSTRAS ENVELHECIDAS A 580 °C POR 3, 6 E 12 H. ....	58
TABELA 9 PARÂMETROS HIPERFINOS E ÁREAS SUBESPECTRAIS PARA AS AMOSTRAS ENVELHECIDAS A 650 °C POR 3, 6 E 12 H. ....	62
TABELA 10 PARÂMETROS MAGNÉTICOS OBTIDOS A PARTIR DAS CURVAS DE M(H), PARA AS AMOSTRAS DE AÇO MARAGING-300.....	64

---

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\alpha'$	MARTENSITA
$\gamma$	AUSTENITA
$M_i$	TEMPERATURA DE FORMAÇÃO INICIAL DA MARTENSITA
$M_f$	TEMPERATURA FINAL DA FORMAÇÃO DA MARTENSITA
$A_i$	TEMPERATURA DE FORMAÇÃO INICIAL DA AUSTENITA
$A_f$	TEMPERATURA FINAL DA FORMAÇÃO DA AUSTENITA
$2\varepsilon$	DESDOBRAMENTO QUADRUPOLAR
$\delta$	DESLOCAMENTO ISOMÉRICO
$\Gamma$	LARGURA DE LINHA À MEIA ALTURA
$B_{HF}$	CAMPO MAGNÉTICO HIPERFINO
$M_s$	MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO
$M_R$	MAGNETIZAÇÃO REMANENTE
$H_c$	CAMPO COERCIVO
CCC	CUBICO DE CORPO CENTRADO
CFC	CUBICO DE FACE CENTRADA
TCC	TETRAGONAL DE CORPO CENTRADO
DRX	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

---

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
2.1. CONCEITOS FUNDAMENTAIS .....	18
2.2. HISTÓRICO DO AÇO MARAGING .....	18
2.3. ASPECTOS TERMODINÂMICOS E MICROESTRUTURAIS .....	21
2.4. TRANSFORMAÇÕES DE FASE DEVIDO AO ENVELHECIMENTO .....	24
2.5. REVERSÃO DA AUSTENITA .....	28
2.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	30
2.7. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER .....	31
2.8. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS .....	38
<b>3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>41</b>
3.1. CORTE DA PEÇA COMO-RECEBIDA .....	41
3.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO .....	42
3.3. CONFORMAÇÃO PARA CARACTERIZAÇÃO .....	43
<b>4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>45</b>
4.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) .....	45
4.2. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER .....	45
4.3. MEDIDAS MAGNÉTICAS .....	46
<b>5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>47</b>
5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	47
5.2. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER .....	54
5.3. MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO .....	63
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>70</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>71</b>

---

# 1. INTRODUÇÃO

Os aços Maraging são materiais de grande importância e aplicação na indústria devido às excelentes propriedades de dureza e resistência mecânica. São aços magnéticos de ultra alta resistência mecânica, sendo divididos em subclasses de acordo com seu limite de escoamento ( $\sigma$ ). As subclasses são designadas por 200, 250, 300, 350 e 400 ( $\sigma$  em ksi), cada uma com diferentes concentrações de elementos de liga. Em um aço, estes são os elementos metálicos (ou, mesmo, não-metálicos) que são adicionados ao ferro e que permitem o melhoramento das propriedades mecânicas, magnéticas e de inércia química [1].

Esses aços são considerados puramente martensíticos após serem solubilizados e podem ser endurecidos mecanicamente e magneticamente através de tratamentos térmicos de envelhecimento, adequados para cada uma das subclasses. A temperatura e o tempo empregados nesse tipo de tratamento dependem da aplicação final que se deseja.

O Grupo de Materiais Especiais do DFI/UEM (MATESP) vem estudando estes aços há alguns anos, no contexto de uma colaboração científica com o Centro Tecnológico da Marinha (CTM-ARAMAR). O interesse tecnológico nacional sobre este material reside no fato de que ele é utilizado na fabricação de ultra centrífugas para enriquecimento de urânio. No período desta parceria, vários trabalhos de caracterização dos aços Maraging-350 e Maraging-400 foram realizados. ([2]–[7]). Considerando que aço Maraging-300 atualmente é considerado o mais promissor para a construção das ultras centrífugas, é de extrema importância caracterizar esses aços, solubilizados e envelhecidos.

Neste trabalho foram estudadas amostras solubilizadas e envelhecidas do aço Maraging-300, preparadas variando-se a temperatura (480, 580 e 650 °C) e o tempo de tratamento térmico (3, 6 e 12 h). As amostras foram caracterizadas através de difração de raios X (utilizando refinamento Rietveld), espectroscopia Mössbauer e medidas de magnetização.

Com objetivo de dar subsídios ao leitor desta dissertação, no capítulo 2 são apresentados alguns elementos históricos que circunstanciam a descoberta e o desenvolvimento dos aços Maraging e uma revisão da literatura a respeito da metalurgia física, estrutura cristalina e propriedades hiperfinas e magnéticas desses aços. O capítulo 3 apresenta a descrição dos procedimentos experimentais e as técnicas de preparação das

amostras. O capítulo 4 é destinado à descrição das técnicas de caracterização utilizadas e o capítulo 5 à apresentação dos resultados experimentais obtidos nesta.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Nos aços Maraging existem dois tratamentos térmicos que são fundamentais para se obter propriedades mecânicas e magnéticas desejáveis; são eles: a solubilização e o envelhecimento. No tratamento térmico de solubilização, o aço é aquecido a uma temperatura acima da qual se gera a transformação da austenita ( $A_1$ ), permanecendo nessa temperatura por um tempo para que haja a dissolução de qualquer solução sólida que possa ter ficado durante a fabricação do aço. Em seguida resfria-se o material até a temperatura ambiente, é nessa etapa que o aço se torna totalmente martensítica. A literatura reporta que a temperatura de solubilização dos aços Maraging de 18% Ni está entre 820 até 900 °C do período de 40 min a 60 min [8], [9].

A martensita ( $\alpha'$ ) é uma fase metaestável formada quando a austenita ( $\gamma$ ) sofre um resfriamento brusco. Não é bem compreendida como ocorre essa transformação, porém sabe-se que há um pequeno deslocamento dos átomos em relação aos seus vizinhos, fazendo com que a fase  $\gamma$ , que possui estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (CFC), sofra uma transformação para uma fase  $\alpha'$ , cuja nova estrutura cristalina acaba sendo do tipo tetragonal de corpo centrado (TCC) [10]. Essa transformação está relacionada diretamente com a temperatura e ocorre com tamanha velocidade que pode ser considerada quase independente do tempo, por este motivo a fração de transformação de austenita em martensita é determinada basicamente pela temperatura, isto é, quanto menor a temperatura, maior a fração de austenita transformada em martensita. É uma estrutura muito desejável em aços utilizados em maquinários e ferramentas pois, tem como principal característica, o fato de ser extremamente dura, porém é uma estrutura frágil [10].

As principais figuras de méritos dos aços Maraging, isto é, dureza, tenacidade e resistência ao escoamento, são alcançados por meio do tratamento térmico de envelhecimento da estrutura martensítica [11], o que será objeto de discussão em seção posterior.

### 2.2. HISTÓRICO DO AÇO MARAGING

A primeira pesquisa voltada para o desenvolvimento de uma liga comercial de Fe-Ni modificada se deu por volta do fim da década de 50, quando a corrida espacial criada pela

Guerra Fria exigiu a criação de materiais mais resistentes e com maior tenacidade, na International Nickel Company (Inco Ltd.) liderada por Clarence George Bieber. O foco principal das primeiras pesquisas dos aços Maraging eram o estudo dos processos de precipitação e os precipitados formados. A princípio, utilizava-se entre 20 e 25% de Ni em sua composição [12]. Além do Ni, foram adicionados Al, Ti e Nb, em quantidades respectivas de 0,3%, 1,4% e 0,4%. Após o tratamento térmico entre 425 e 510 °C observou-se um endurecimento na estrutura martensítica em ambas as ligas, porém esse estudo foi abandonado devido a extrema fragilidade quando submetidas testes de alto nível de resistência.

Posteriormente Floreen e Decker [13] ao estudarem esse aço notaram que ao adicionar Co e Mo simultaneamente ocorria um considerável endurecimento na fase martensítica. Essa sinergia se deve ao fato de o Co reduzir a solubilização de Mo em uma matriz cúbica de corpo centrado (CCC) e, como consequência, aumenta a precipitação de Ni<sub>3</sub>Mo fazendo que haja uma distribuição mais uniforme deste precipitado. Foi observado que a adição de Ti provocava um endurecimento complementar.

No começo da década de 60 Floreen e Speich começam os estudos das ligas quaternárias do tipo Fe-18%Ni-8%Co-X (sendo % relativo a massa), no qual X é um dos seguintes elementos químicos: Ti, Mo, Si, Al, Bi, Mg e Nb), no qual mostrou a influência dos elementos citados no aço estudada. Foi observado também que a adição de Mo fornece uma maior tenacidade à liga além de um endurecimento significativo, surgindo assim a primeira família dos aços Maraging comercial. A tabela Tabela 1 apresenta as composições da família comercial dos aços Maraging.

Tabela 1 Composição química da família comercial dos aços Maraging.[14]

Classe	Composição (% em massa)					
	Fe	Ni	Mo	Co	Ti	Al
<b>18 Ni Maraging 200</b>	<b>Balanceado</b>	<b>18</b>	<b>3,3</b>	<b>8,5</b>	<b>0,2</b>	<b>0,1</b>
<b>18 Ni Maraging 250</b>	<b>Balanceado</b>	<b>18</b>	<b>5,0</b>	<b>7,75</b>	<b>0,4</b>	<b>0,1</b>
<b>18 Ni Maraging-300</b>	<b>Balanceado</b>	<b>18</b>	<b>5,0</b>	<b>9,0</b>	<b>0,65</b>	<b>0,1</b>
<b>18 Ni Maraging 350</b>	<b>Balanceado</b>	<b>18</b>	<b>4,2</b>	<b>12,5</b>	<b>1,6</b>	<b>0,1</b>

Os aços Maraging têm como uma de suas principais características o grande número de elementos de liga e como consequência direta são uma classe de aços com maior valor agregado. Por este fato que a fabricação e comercialização dos aços Maraging têm influência direta com os preços dos elementos de liga, um exemplo disso foi o desenvolvimento da classe Maraging sem Co na década de 70, devido à escassez desse elementos nos Estados Unidos por conta de conflitos civis na Zâmbia e República do Congo (maior fornecedor mundial de Co),

detentores de dois terços de todo o Co existe no mundo (a figura Figura 1 mostra a o preço do Co entre o fim da década de 70 e meados da década de 80). Sendo assim, a Inco. Ltda. desenvolveu a classe dos aços Maraging sem Co, com maior teor de Ti e menor teor de Mo. A tabela Tabela 2 representa a nova composição da classe dos Maraging sem Co [15].

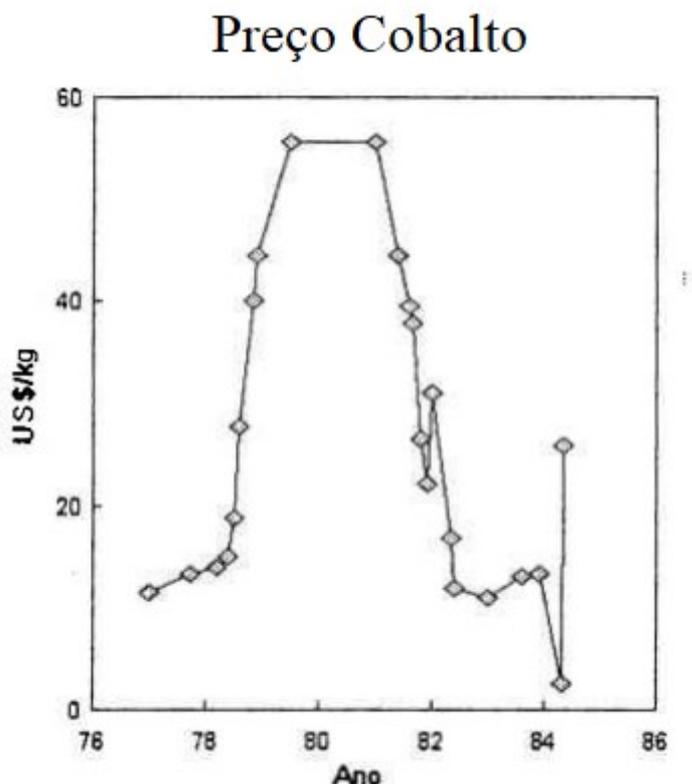


Figura 1 Evolução do preço do Co entre as décadas de 70 e 80 [15].

Tabela 2 Composição química dos Maraging comerciais sem Co e com baixo Co [14]

Classe	Composição (% em massa)						
	Fe	Ni	Mo	Co	Ti	Al	Nb
<b>Sem Co - 18 Ni Maraging 200</b>	<b>Balanceado</b>	<b>18,5</b>	<b>3,0</b>	<b>...</b>	<b>0,7</b>	<b>0,1</b>	<b>...</b>
<b>Sem Co - 18 Ni Maraging 250</b>	<b>Balanceado</b>	<b>18,5</b>	<b>3,0</b>	<b>...</b>	<b>1,4</b>	<b>0,1</b>	<b>...</b>
<b>Baixo teor de Co - 18 Ni Maraging 250</b>	<b>Balanceado</b>	<b>18,5</b>	<b>2,6</b>	<b>2,0</b>	<b>1,2</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>
<b>Sem Co - 18 Ni Maraging-300</b>	<b>Balanceado</b>	<b>18,5</b>	<b>4,0</b>	<b>...</b>	<b>1,85</b>	<b>0,1</b>	<b>...</b>

Essa nova linha de aços Maraging diminuiu significativamente os custos de produção, o que proporcionou uma considerável expansão nas pesquisas direcionadas ao material, além de

aumentar o emprego do mesmo em diversos setores da indústria, tais como, aeroespacial, aeronáutico, nuclear, militar e esportiva.

Além da dureza elevada e da alta resistência, um dos atrativos dos aços Maraging em relação ao demais aços do mercado é que eles apenas necessitam de um tratamento térmico simples, o que resulta em uma mínima distorção na microestrutura final.

## 2.3. ASPECTOS TERMODINÂMICOS E MICROESTRUTURAIS

Por possuírem uma concentração acumulada de Fe e Ni de aproximadamente 85%, o comportamento termodinâmico dos aços Maraging é frequentemente comparado com o da liga Fe-Ni. O sistema binário do sistema Fe-Ni possui dois diagramas de fases, sendo um em equilíbrio e outro metaestável.

O diagrama de fase de equilíbrio do sistema Fe-Ni (Figura 2) mostra que uma quantidade elevada de Ni no sistema proporciona fases de equilíbrio em baixa temperatura correspondente a austenita e a ferrita [16].

A figura Figura 3 representa o diagrama de fases metaestável do sistema Fe-Ni plotado para uma transformação de austenita em martensita após o resfriamento do sistema e da reversão da martensita em austenita após o aquecimento. Observando este diagrama é fácil notar que o aumento de Ni no aço faz com que a temperatura de início da transformação martensítica ( $M_i$ ) consideravelmente, além de mostrar que a temperatura de reversão aumenta conforme se adiciona Ni no aço.

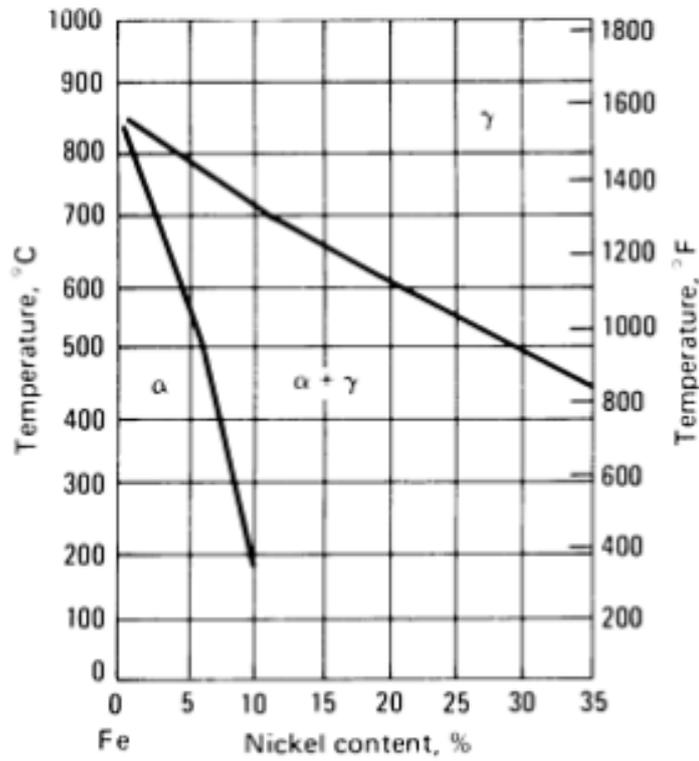


Figura 2 Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Fe-Ni [14].

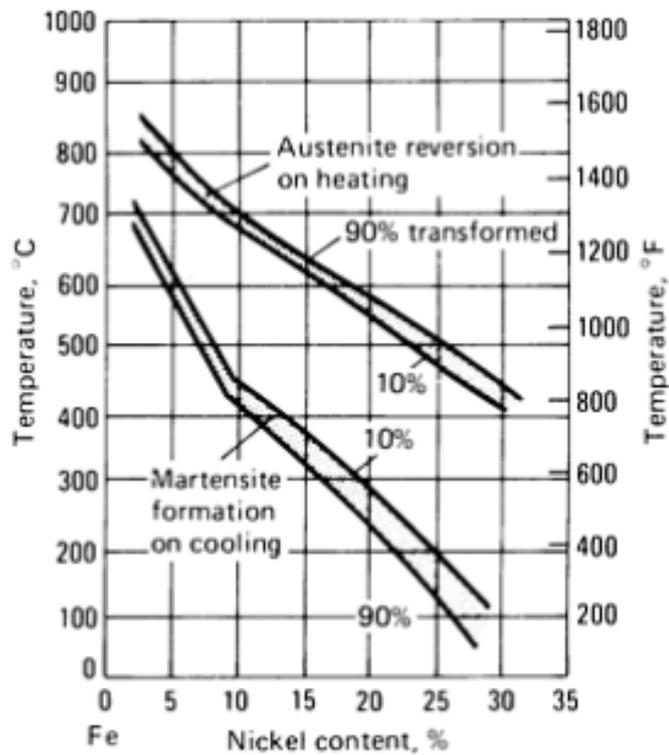


Figura 3 Diagrama de fases metaestável para um sistema Fe-Ni [14].

Como dito anteriormente, a fase  $\alpha'$  é formada quando um aço austenítico sofre um resfriamento brusco. Chamamos de deformação de Bain [17] o mecanismo de formação da fase  $\alpha'$ . Este mecanismo consiste no cisalhamento, isto é, da deformação do reticulado, que é, principalmente, dependente da temperatura de reação da martensita ( $M_i$ ). Altas temperaturas tendem a causar um escorregamento pela movimentação das discordâncias, formando a martensita escorregada, também chamada de martensita em ripas (Figura 4). Porém, quando o  $M_i$  é baixo (e com uma alta velocidade de deformação), temos a formação de uma martensita maclada, também conhecida como martensita em placas (Figura 5), que ocorre devido à maclação mecânica.

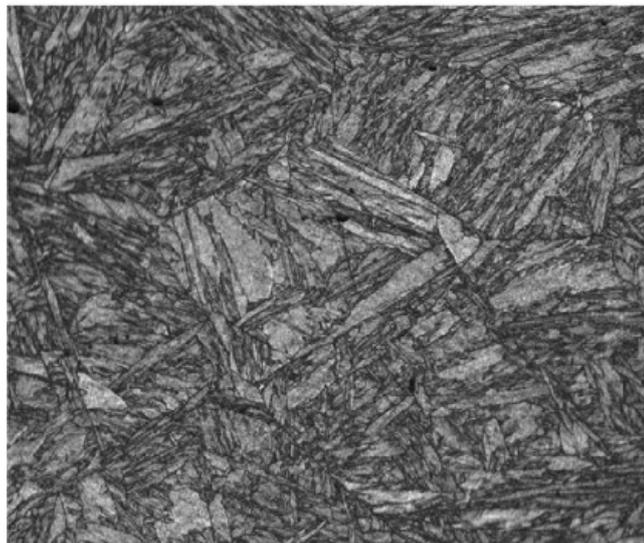


Figura 4 estrutura martensítica em ripas de um aço com 0,2 % C (em massa) obtida através de microscopia ótica [18].

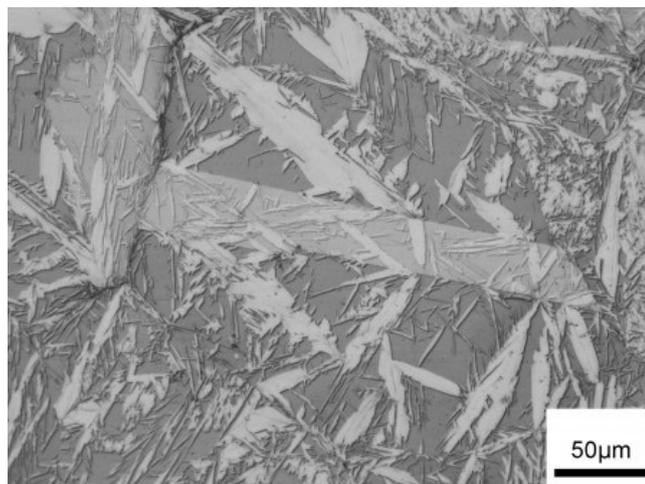


Figura 5 Imagem óptica clara da martensita de placa em Fe-C obtida através de microscopia ótica [19].

A formação da fase  $\alpha'$  maclada ou em forma de ripas depende da quantidade de carbono, porém, no caso do aço Maraging, está diretamente ligada à quantidade de níquel existente na composição química do aço.

A martensita pode se apresentar de duas formas no sistema Fe-Ni baseando-se na quantidade de níquel que o sistema possui. A martensita se forma, em temperaturas de resfriamento suficientemente altas, em sistemas de Fe-Ni contendo de 5 a 10% de Ni, acima de 10% de Ni, a temperatura de resfriamento necessário nessa transformação é elevada fazendo com que haja uma transformação totalmente martensítica da estrutura. Com um teor de até 25% há a formação da martensita em forma de ripas, acima de 25% a transformação da martensita acontecerá abaixo da temperatura ambiente, formando-se uma microestrutura de martensita maclada. Geralmente, no caso dos aços Maraging, é preferível que a microestrutura da martensita seja na forma de ripas visto que, após o tratamento térmico de envelhecimento, esse tipo de microestrutura é bem mais resistente que a martensita maclada.

## 2.4. TRANSFORMAÇÕES DE FASE DEVIDO AO ENVELHECIMENTO

Este processo é de suma importância para esse aço visto que tem como objetivo uma distribuição uniforme de precipitados intermetálicos que garante uma maior dureza à matriz martensítica e também, é durante este processo que se minimiza ou até mesmo elimina a possibilidade da martensita metaestável vir a se tornar austenita ou ferrita. Isso se deve ao fato de que a cinética de reação de precipitação que causa o endurecimento no aço Maraging Fe-Ni ocorre antes das reações que causam a reversão da martensita nas duas fases citadas anteriormente [3], [7].

O tratamento térmico de envelhecimento, sempre realizado após a solubilização, consiste no aquecimento do aço até uma temperatura entre 480 até 650 °C com várias configurações de tempo, desde minutos até dias. É importante ter em mente que tanto a temperatura quanto o tempo de tratamento têm impacto direto no endurecimento do aço de Maraging.

Segundo Magnée et al. [20] o processo de envelhecimento nos aços Maraging, induz um endurecimento resultante de dois mecanismos:

- Uma precipitação uniforme de componentes intermetálicos ou da fase austenita que pode ser precedida pela formação de fases metaestáveis intermediárias.

- Uma reação de ordenação de solução sólida envolvendo o Co.

Os autores salientam que o endurecimento do aço depende da relação entre fatores de endurecimento e suavização. Sobre os fatores de suavização, os autores os classificam a coalescência de precipitados, possíveis mudanças na subestrutura da martensita e a formação da austenita isotérmica. Também citam que um dos principais motivos para haja a deformação dos parâmetros da rede cristalina da martensita é o aumento da fração volumétrica dos precipitados.

Segundo Floreen [12] há 13 elementos de liga envolvidos no processo de endurecimento por envelhecimento, que foram classificados pelo autor da seguinte forma:

- Endurecedores fortes: Berílio e Titânio
- Endurecedores moderados: Tungstênio, Vanádio, Silício, Manganês, Molibdênio, Nióbio, Alumínio e Tântalo.
- Endurecedores fracos: Zircônio, Cobre e Cobalto.

Estes elementos são componentes importantes nos aços Maraging, uma vez que, com exceção do Co, diminuem a temperatura de formação da  $\alpha'$  ( $M_i$ ). Do ponto de vista da morfologia da martensita para o Maraging, uma alta temperatura de  $M_i$  é interessante porque favorece a sua formação em ripas.

O uso desses elementos deve ser feito com cautela, pois alguns desses elementos (tais como Ni, Mo e Ti) tendem a diminuir a temperatura  $M_i$  e como consequência favorecem a formação de uma martensita maclada. No entanto, esses elementos são importantes para o Maraging já que são responsáveis pelo endurecimento do aço após o envelhecimento, com essa situação o Co se torna um fator indispensável, já que uma de suas funções é a de aumentar a temperatura de  $M_i$ , fazendo com que maiores quantidade de elementos de liga que diminuem essa temperatura (como o Ti e o Mo) podem ser adicionados em maiores quantidades, favorecendo a formação de uma microestrutura martensítica em ripas antes do resfriamento do aço para a temperatura ambiente, melhorando assim a dureza do Maraging após o tratamento térmico de envelhecimento.

Nos aços Maraging o Mo atua como um dos principais endurecedores, através do tratamento de envelhecimento. A adição de 2 a 5% desse elemento causa o efeito de endurecimento devida à precipitação da fase  $Ni_3Mo$ . Entretanto, uma adição acima de 5% de Mo causa uma fragilização do aço [15].

A adição de Ti tem como função o endurecimento suplementar do aço Maraging. No entanto, a adição de uma quantidade excessiva (superior à 1,6%) pode ocasionar uma redução da ductilidade do aço após o envelhecimento.

É durante o envelhecimento que ocorrem as reações de precipitação que promovem a alta resistência característica desses aços.

O Co e Mo são os principais elementos endurecedores no aço de aço Maraging, devido a sinergia que esses dois elementos possuem. No caso desses elementos, cada 0,1 % de adição gera um aumento na dureza do aço de 900 psi, no caso do Co e 2000 psi no caso do Mo. O Ti é empregado como um endurecedor suplementar, a adição de 0,1% desse elemento no aço provoca um endurecimento por volta de 10.000 psi, no entanto uma adição excessiva desse elemento induz uma alta dureza porém uma diminuição da resistência do aço [21]. As fases formadas pelo Ti e pelo Mo que se precipitam são, geralmente, nucleadas nas bordas das ripas de martensita. Essa nucleação, por sua vez, tende a resultar numa distribuição uniforme dessas fases.

Schmidt e Rohrbach [14] também relatam que os aços Maraging são diretamente influenciados pelo tempo de envelhecimento. Os autores ilustram esse fenômeno através de dois gráficos, sendo um da resistividade pelo tempo de envelhecimento e outro de dureza pelo tempo de envelhecimento, figuras 6 e 7 respectivamente.

Analisando a figura Figura 6 fica claro que a resistividade decai com a dissolução dos elementos endurecedores e, após 100 h, volta a crescer. Os autores atribuem esse comportamento ao fato de que a resistividade está diretamente relacionada aos elementos de liga, sendo influenciada pela precipitação desses componentes durante o envelhecimento.

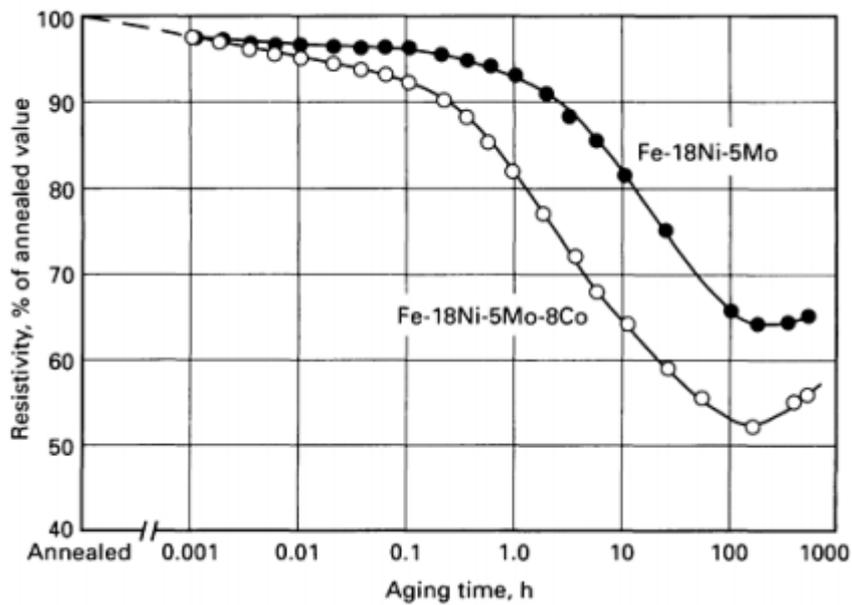


Figura 6 Resistividade elétrica versus tempo de envelhecimento a 455 °C (850°F) para os aços Maraging Fe-18Ni-5Mo e Fe-18Ni-5Mo-8Co mostrando interação Co/Mo [14].

A figura 7 fica claro o impacto causado pela adição de Co no aço Maraging, assim como o tempo de tratamento tem um impacto direto na dureza da mesma, atingindo a dureza máxima por volta das 100 h de tratamento, após esse período a dureza começa a diminuir. Neste caso, os autores justificam esse comportamento através surgimento da austenita revertida (que será mais detalhada na seção seguinte) e da formação dos precipitados dos elementos endurecedores, ou seja, da precipitação do Ni, Ti e Mo.

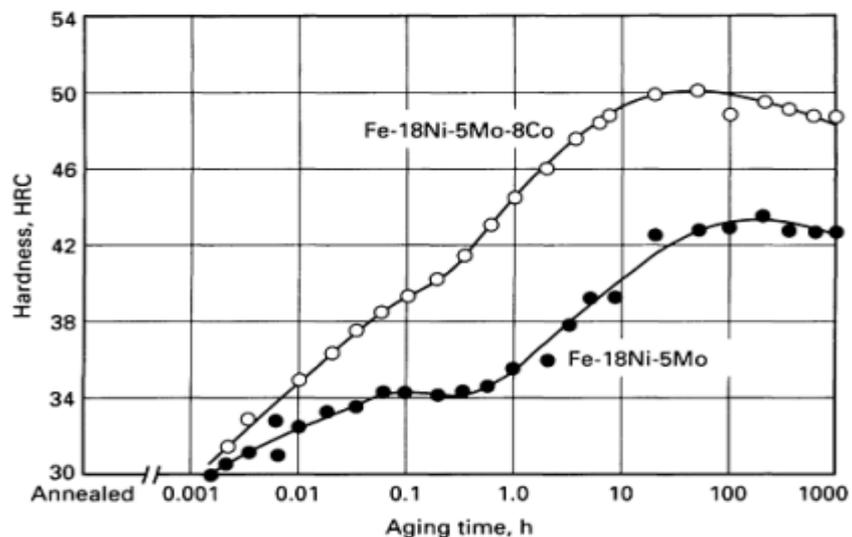


Figura 7 Dureza versus tempo de envelhecimento a 455 °C (850°F) para os aços Maraging Fe-18Ni-5Mo e Fe-18Ni-5Mo-8Co [14].

## 2.5. REVERSÃO DA AUSTENITA

Reis et al. [22] estudaram efeitos da reversão da fase austenita no aço Maraging-300 solubilizada a 820 °C por 1h e envelhecida a 480 °C por 3h. Os resultados obtidos mostram que a formação da austenita ( $A_i$ ) fica em torno de 623 °C enquanto o fim da formação dessa fase ( $A_f$ ) é por volta de 801 °C. O estudo mostra que fração volumétrica da austenita reversa aumenta conforme se aumenta a temperatura e/ou o tempo de tratamento.

Os pesquisadores ressaltam que o fenômeno de reversão da austenita nos aços Maraging não pode ser eliminado totalmente quando o aço é submetido, por longos períodos, a temperaturas acima da temperatura  $A_s$ , uma vez que a fase martensita formada durante a solubilização é metaestável, sendo que esse sistema é composto pelas estruturas ferrita e austenita através de reações controladas por difusão.

O estudo aponta que a formação da austenita reversa está diretamente conectada a dissolução de componentes metaestáveis de  $Ni_3Mo$ , já que altas temperaturas, como 600 °C, promovem um enriquecimento de Ni na matriz, sendo acentuado pela perda de ferro, já que a fase  $Fe_2Mo$  sofre nucleação e crescimento. Uma vez que a austenita reversa é rica em Ni (que age como um elemento estabilizador para essa fase) ela não se transforma em martensita quando resfriada à temperatura ambiente.

Foi observado no estudo uma correlação entre a fração volumétrica da austenita e da dureza, mostrando que o aumento da primeira, gera uma queda na dureza do material (ver figura Figura 8).

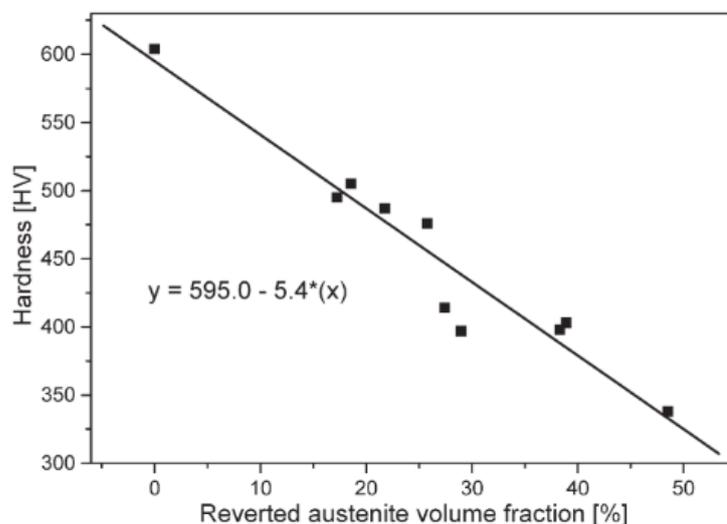


Figura 8 Correlação entre fração volumétrica de austenita revertida e dureza de Maraging-300 antes e após ensaios de fluência a 550 °C, 600 °C [22].

Pardal et al. [23] mostraram que envelhecimentos acima de 500 °C, promovem uma reação de difusão controlada de formação austenítica. Além disso, foi observado que a fase  $\gamma$  se torna mais estável após tratamentos prolongados de 560 e 600 °C, porém, para temperaturas de 650 °C, o prolongamento do tempo de tratamento não promove a diminuição dessa instabilidade, mas sim uma diminuição na quantidade da reversão da fase  $\gamma$ . Os pesquisadores apontam a diminuição do parâmetro de rede da fase  $\alpha'$  (Figura 9) como um motivo para esse fenômeno, além do fato de parte da  $\gamma$  revertida durante o tratamento de 650 °C volte a ser  $\alpha'$  durante o processo de resfriamento, o que faz com que a fase  $\alpha'$  fique rica em elementos de liga, acarretando o aumento do parâmetro de rede dessa fase.

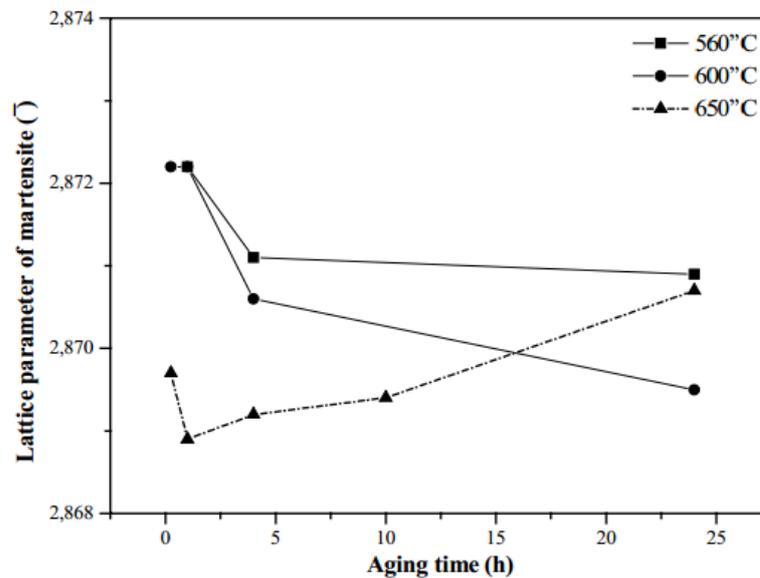


Figura 9 Parâmetro de rede da fase de martensita versus tempo de envelhecimento a 560 °C, 600 °C e 650 °C [23].

Peters [24], em seu estudo sobre a austenita reversa em aços Maraging, relata que os elementos de liga têm impacto direto na transformação martensítica do Maraging, assim como têm na reversão da austenita. Seu estudo mostrou que adições acima de 1% de Mo aceleram a reversão da austenita, sendo tal comportamento atribuído ao aumento de  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  que, como consequência, aumenta a formação de  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  e o aumento de Ni na matriz. Para retardar essa aceleração, há a necessidade da adição de aproximadamente 8% de Co, porém uma grande quantidade de Co pode favorecer a reversão da austenita. O Ti, assim como o Co, se adicionados de modo moderado, atrasam esse fenômeno.

## 2.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

São poucos os resultados de difração de raios X reportados na literatura sobre o aço Maraging-300, alguns dos quais são comentados a seguir.

Um estudo realizado por Pardal [25] revelou que a fase martensita cristaliza com estrutura CCC. Amostras envelhecidas em condições de 440 até 480 °C, para diferentes períodos de tempo, não revelaram picos de austenita nos difratogramas, porém quando esse aço é envelhecido em condições de 510 °C por 6 h, é detectado um pico de austenita. A figura Figura 10 ilustra uma comparação entre os difratogramas obtidos por Pardal.

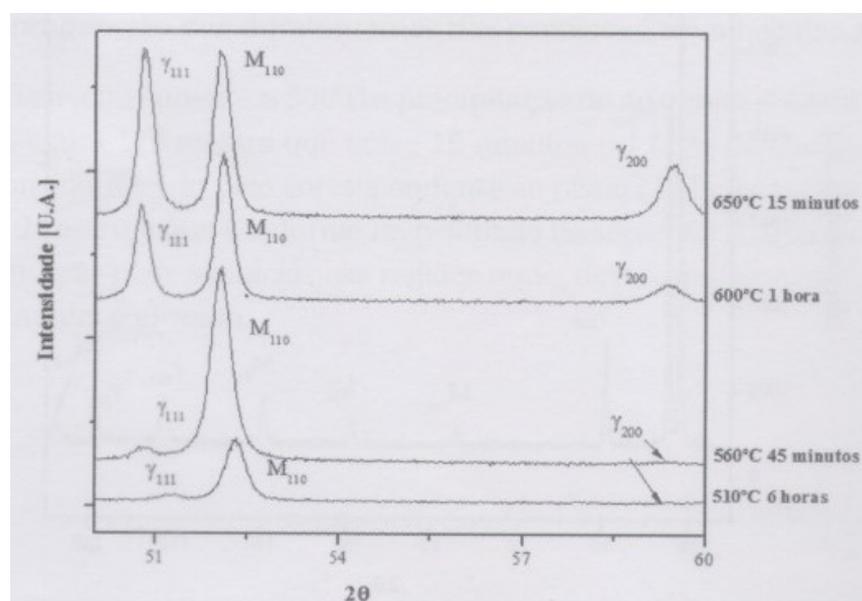


Figura 10 Comparação do difratogramas das condições envelhecidas em diferentes temperaturas de envelhecimento [25].

Silva et al. [26] estudaram amostras do aço Maraging-300 forjado a uma temperatura de 825 °C, por 10 h, e depois resfriado em óleo. Os autores austenizaram o material a 820 °C, por 30 min, e depois a peça foi resfriada em água até a temperatura ambiente.

Para o envelhecimento, as amostras foram submetidas a tratamentos em uma temperatura de 440 °C, por períodos de 1, 3, 10, 50 e 100 h, ao cabo dos quais foram resfriadas em água. Nesses casos, as análises de difração de raios X também não identificaram picos referentes à fase  $\gamma$ , mostrando que a amostra, quando tratada nessas condições, é monofásica, ou seja, possui apenas a fase  $\alpha'$ . A figura Figura 11 mostra que nenhuma mudança significativa foi observada nos difratogramas das amostras tratadas até 100 h.

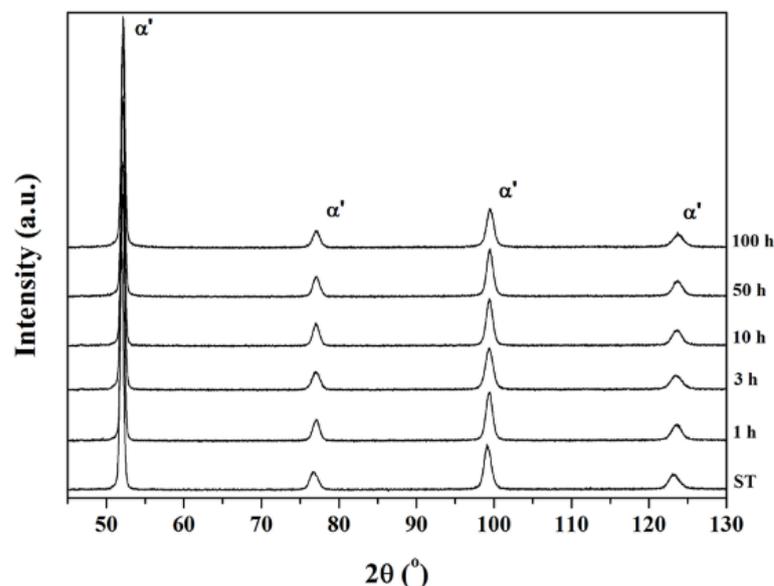


Figura 11 Padrões de XRD de amostras de aço Maraging-300 tratadas com solução e envelhecida [26].

## 2.7. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Até presente momento, apenas um estudo sobre o aço Maraging-300, usando a espectroscopia Mössbauer, foi reportado na literatura, e será comentado adiante. Por este motivo, nessa seção também serão apresentados alguns resultados obtidos pelo Grupo de Materiais Especiais, para os aços Maraging-350 e 400 que foram caracterizados por essa técnica espectroscópica. Os espectros obtidos nestes trabalhos e a respectiva metodologia de ajuste numérico serviram de base para a análise Mössbauer realizada na presente dissertação.

Em 2019, Silva et al. [26] estudaram, como citado na seção anterior, o aço Maraging-300 utilizando a espectroscopia Mössbauer como uma das técnicas de análise.

A respeito dos resultados obtidos através da espectroscopia Mössbauer, os pesquisadores informam que os dados foram ajustados com uma distribuição e alguns utilizaram um singleto (no caso das amostras de 3 e 50 h). É relatado que um comportamento ferromagnético foi observado em todas as amostras e, no caso das amostras tratadas por 3 e 50 h, uma contribuição paramagnética foi também observado.

Os autores informam que o ajuste utilizando uma distribuição pertence a fase  $\alpha'$ , enquanto que o singleto sugere que há uma fase (ou fases). Sobre o pico paramagnético, os pesquisadores o atribuem a uma possível precipitação de componentes intermetálicos que contenham algum Fe. A respeito da reversão a austenita, é citado que a mesma não é comum nessa faixa de

temperatura, além do fato dessa fase não ter sido detectada durante as análises de raios X, porém a presença de uma pequena quantidade da fase  $\gamma$  não pode ser descartada.

É observado uma possível fase paramagnética na amostra envelhecida por 10 h, porém como a quantidade é muito pequena, os pesquisadores a consideraram dentro da margem de erro, desconsiderando, assim, o uso de singleto no ajuste dessa amostra. Esse comportamento irregular da fase(s) paramagnética, segundo os autores, pode ser atribuído a uma formação de precipitados paramagnéticos metaestáveis que contenham Fe.

O fato de não haver sido detectado a fase paramagnética nas amostras envelhecidas por 1, 10 e 100 h, faz ser razoável interpretar que não existiu a formação de componentes intermetálicos que contenham Fe nessas condições e, segundo os autores, é interessante, uma vez que mostra o Fe contido nas fases  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  fase de Laves ou  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$ , não existem nessas condições de tratamento, o que não está de acordo com o que se é visto no caso dos aços Maraging-350, na qual a fase  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  possivelmente aparece após 45 h de envelhecimento nessa mesma condição de temperatura.

A respeito dos resultados dos parâmetros os autores relatam, que como já esperado para uma liga metálica de  $\text{Fe}^0$ , o deslocamento isomérico da fase  $\alpha'$  era próximo de 0, o desdobramento quadrupolar também é próximo de zero (pelo fato da baixa quantidade de carbono no aço), o que comprova que a matriz martensítica pode ser considerada cúbica de corpo centrado (CCC).

A figura 12 mostra os espectros de todas as amostras estudadas no artigo. Um decréscimo na largura de linha do sexteto ao longo do tempo de envelhecimento é apontado pelos autores, indicando que há uma redução no número de configurações em torno do Fe metálico, segundo os mesmos.

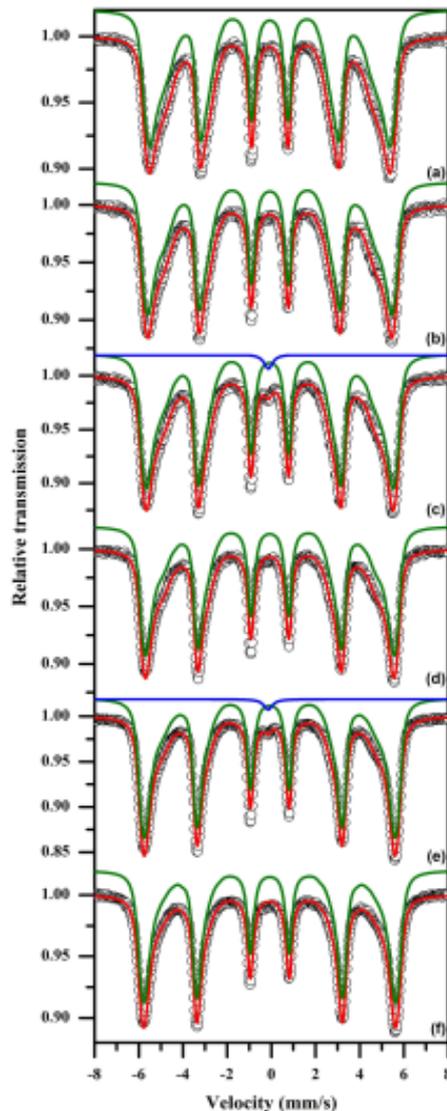


Figura 12 Espectros de Mössbauer de solução de aço Maraging-300 tratados a 820 °C durante 30 min e envelhecidos a 440 °C durante vários tempos: (a) como tratado com solução; (b) 1 h; (c) 3 h; (d) 10 h; (e) 50 h; (f) 100 h [26].

Uma mudança considerável pode ser observada tanto na região de alto campo hiperfino quanto no de baixo durante as 100 h de envelhecimento (ver figura Figura 12), sugerindo que pode haver uma intensa reorganização durante todo o processo.

Os autores explicam que, uma vez que o Co não forma precipitados, esse comportamento no  $B_{hf}$  é devido ao fato da constante saída dos elementos de liga Ti, Mo e Ni da matriz martensítica para formar uma fase paramagnética, o que cria regiões ricas em Fe-Co e Ni-Mo-Ti. Uma vez que a contribuição do Mo e Ti no valor absoluto do  $B_{hf}$  é maior do que a do Ni,

ajuda a explicar essa mudança do valor médio desse parâmetro em direção a uma região de maior campo hiperfino.

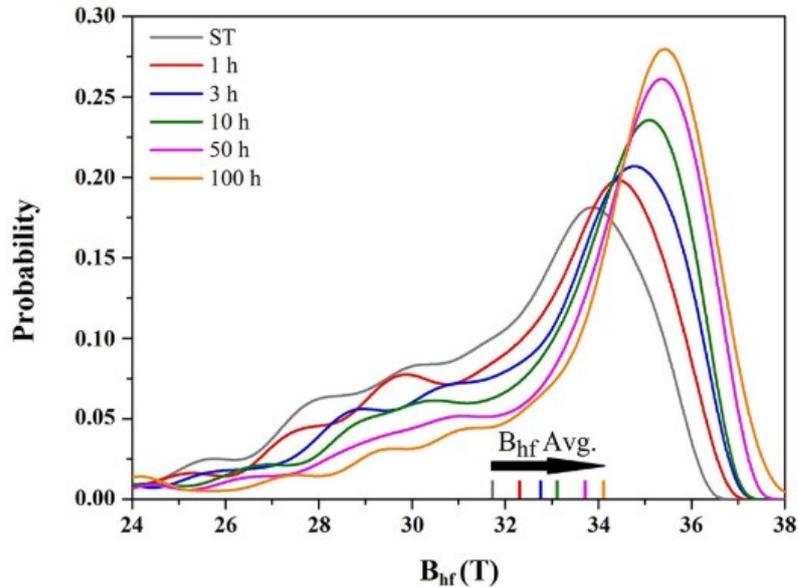


Figura 13 Curvas de distribuição de probabilidades do campo magnético hiperfino de solução de aço Maraging-300 tratadas e envelhecidas a 440 °C por vários tempos [26].

Os pesquisadores também relatam que os maiores valores de probabilidade em cada condição de tratamento térmico foi relacionada aos aumentos dos valores de  $B_{hf}$ , que sempre era maiores que os campos magnéticos hiperfinos do  $\alpha$ -Fe, essa informação sugere, Segundo os autores, que os sítios do Fe para uma fase martensítica magnética eram cada vez mais cercados por elementos de liga – Ni e principalmente Co – que contribuíam para esse aumento com o passar do tempo de envelhecimento.

Sobre o singlete aparecer em apenas alguns tempos de envelhecimento, os autores explicam que isso pode ser um indício de que há precipitações - sem a presença de átomos de Fe - que ocorreram além do tempo de tratamento, como é indicado pelo comportamento da figura Figura 13.

Estudando o aço Maraging-350, Nunes et al. [6] ajustaram com 3 sextetos discretos e um singlete os espectros Mössbauer obtidos, figura Figura 14. Os pesquisadores concluíram que esse ajuste resultava em duas possíveis interpretações física para o aço:

- A fase  $\alpha'$  do aço Maraging-350 pode ser heterogênea em nanoescala.

- Mesmo sendo quimicamente heterogêneo, o Fe possui vizinhos atômicos diferentes, que podem ser separados em 3 grupos, usando como base os valores dos campos magnéticos hiperfinos.

Os autores concluem que os elementos de liga Ni e Co contribuem para o aumento do campo magnético hiperfino, além disso, atribuem o sexteto 1 às regiões ricas em Co-Ni, enquanto o sexteto 2 é atribuído a região com uma concentração intermediária de Co-Ni e por fim, a região do sexteto 3 é relacionada a região com pouca concentração desses elementos de liga.

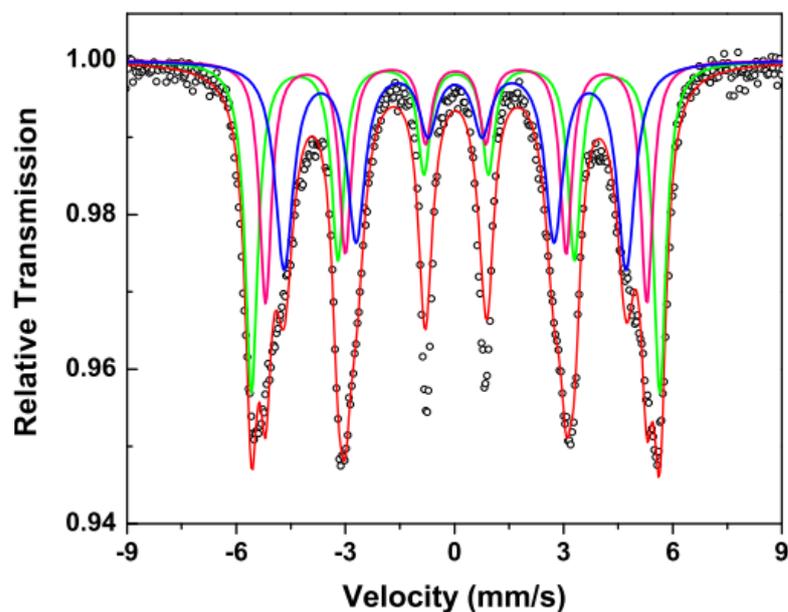


Figura 14 Mössbauer para o aço Maraging-350 [6].

Em outro estudo [7] os mesmo autores estudaram novamente o aço de Maraging-350, mas dessa vez submetida a um tratamento térmico de envelhecimento de 480, 580 e 650 °C, todos com tempos de 3, 6 e 12 h. Os espectros foram ajustados conforme o estudo realizado no artigo anterior [6], ou seja, utilizando 3 sextetos e um singleto. A fase paramagnética, isto é, o singleto, refere-se, na verdade, a uma contribuição da austenita reversa juntamente com a precipitação de componentes intermetálicos, como o  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  e  $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$  estão presentes nessa fase, porém em quantidades pequenas. Os autores chegaram nessa conclusão após compararem os resultados obtidos através de difração de raios X com os obtidos com a espectroscopia Mössbauer, visto que o primeiro apresenta, claramente, a fase  $\gamma$  após os tratamentos térmicos de envelhecimento por 580 °C a partir de 3 h.

A respeito do não aparecimento da fase  $\gamma$  nos difratogramas de raios X, é explicado pelos autores que essa técnica visa a análise de cristalitos maiores, enquanto a espectroscopia Mössbauer é uma técnica de microscopia, capaz de identificar fases com cristalitos muito pequenos, sendo até mesmo capaz de analisar nanoestruturas, e como singlete presente nessa análise corresponde a uma área relativamente pequena de 1% a aproximadamente 2%, a difração de raios X não foi capaz de analisá-la.

Os autores citam que o fato dos sextetos se transformarem em um singlete mostra que a reversão da austenita não é completa para qualquer uma das condições de tratamento térmico.

Os pesquisadores fazem uma análise dos parâmetros hiperfinos, concluindo que os deslocamentos isoméricos das amostras são próximos a zero, algo esperado para uma liga metálica  $Fe^0$ , além disso, o desdobramento quadrupolar também é próximo a zero para todos os sítios do Fe, mostrando que há uma simetria cúbica nesse aço, fazendo desse um resultado intrigante, visto que a fase  $\alpha'$  possui uma distorção tetragonal, além de que o Fe presente nesse aço possui sítios de configurações diferentes e/ou vizinhos diferentes.

A respeito da evolução do campo magnético hiperfino médio ( $B_{hf}$ ) ao longo do tratamento térmico de envelhecimento, concluiu-se que quanto maior a temperatura, mais considerável é o aumento desse parâmetro, mostrando que há uma alteração ao redor dos átomos de Fe por conta do tratamento térmico, porém, sem fazer mudanças na estrutura cristalográfica da fase  $\alpha'$ . Essa mudança, segundo os autores, pode ser explicada como um enriquecimento progressivo de átomos de Ni e/ou Co em torno dos átomos de Fe, que podem contribuir de forma significativa no  $B_{hf}$ .

Baseando-se em outros estudos, os pesquisadores, citam que fase da  $\gamma$  reversa possui, em amostras envelhecidas, uma concentração maior de Ni do que a fase  $\alpha'$ , o que resulta em uma diminuição na temperatura de envelhecimento. Esse resultado, segundo os autores, pode demonstrar que o Co é o elemento de liga que mais concentra em torno dos átomos de Fe durante o processo de envelhecimento, se tornando assim, o principal agente responsável pelo aumento do  $B_{hf}$ , além do fato de que esse aumento de concentração em torno dos átomos de Fe também compensa, de alguma forma, a redução de Ni na fase  $\alpha'$ , justificando, ainda mais, o motivo do  $B_{hf}$  aumento no decorrer do tratamento térmico de envelhecimento.

Em 2017, Alves et al. [4] estudando um aço Maraging-400 envelhecida por 3 h a 480 e 580 °C. Notou-se que o espectro revelava a presença de diferentes componentes magnéticos, indicando que as vizinhanças do Fe eram diferentes, mesmo o aço apresentando ser homogêneo.

Podemos ver na figura Figura 15 que o ajuste o ajuste numérico das medidas de espectroscopia Mössbauer, foram divididas em três grupos, de acordo com os valores do campo magnético hiperfino. Acompanhando os resultados de Nunes et al. [7], os elementos Co e Ni contribuem para aumentar o campo magnético hiperfino. Os autores classificaram de acordo com a concentração de Co e Ni, isto é, o sexteto 1 seria uma região rica em Co-Ni, enquanto o sexteto 2 uma região com concentração intermediária desses elementos, e o sexteto 3 com a concentração ainda menor de Ni-Co.

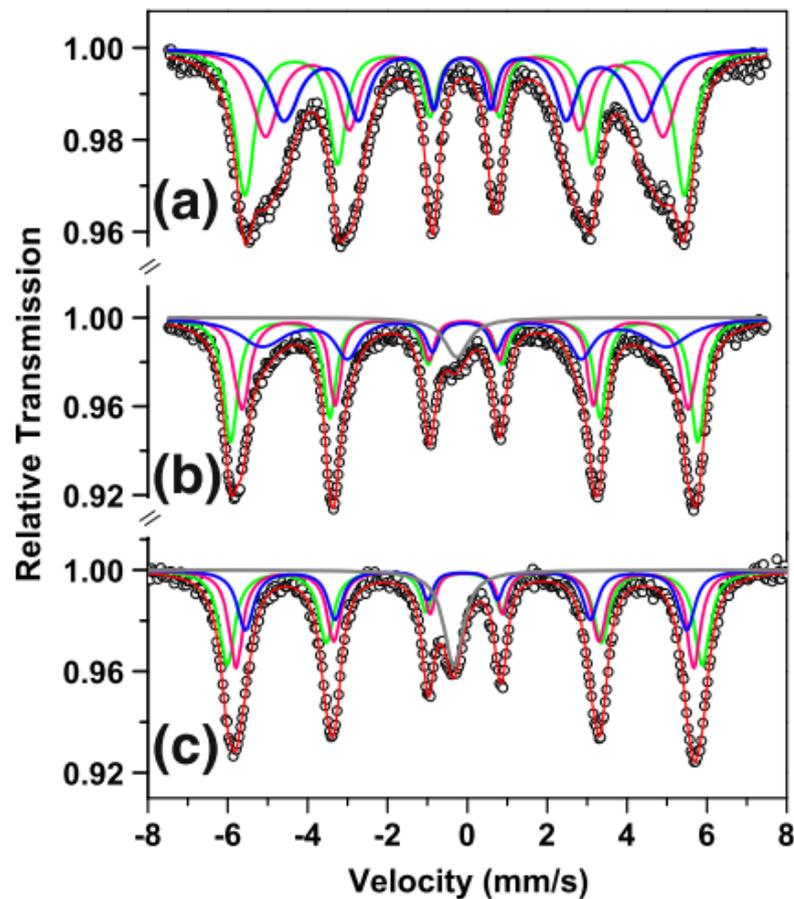


Figura 15 Espectros de Mössbauer para o aço Maraging-400 tratadas termicamente (a), 480 °C / 3 h (b) e 580 °C / 3 h (c).

Novamente foram utilizados 3 sextetos e um singlete, referente a fase paramagnética, sendo que essa última foi atribuída, principalmente, a presença da austenita reversa. Os autores, além de atribuírem a fase paramagnética à austenita, também consideram que pode haver uma contribuição da fase  $\mu$  e da fase  $Ni_3(Ti, Mo)$ , porém, essas últimas, em menor quantidade.

Assim como no trabalho de Nunes et al. também foi observado que os valores dos deslocamentos isoméricos e dos desdobramentos quadrupolares eram próximos de zero, o que mostra uma simetria cúbica, o que vai contra os dados obtidos via difratometria de raios X, na qual se observa uma pequena distorção tetragonal na fase martensita.

A respeito do  $B_{hf}$ , também se concluiu que o Co é o elemento de liga que mais se concentra em torno dos átomos de Fe, tornando-se o agente responsável pelo aumento do  $B_{hf}$ .

## 2.8. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Em 1993 Ahmed et al. [27] estudaram as propriedades magnéticas do aço Maraging. Observou-se que a fase  $\gamma$  tinha um impacto direto nos valores da magnetização de saturação ( $M_s$ ) e do campo coercivo, também chamada de força coerciva, ( $H_c$ ).

Os autores relatam que para os valores de  $M_s$ , não houve mudanças significativas até a temperatura de 550 °C, quando há um decaimento do valor desse parâmetro, também é relatado que os menores valores da  $M_s$  se encontram entre 590 e 690 °C, atingindo o valor mínimo por volta de 620 °C. No campo coercivo, também só é observado mudanças após 550 °C, sendo que, neste caso, os valores do parâmetro aumentam, atingindo o valor máximo em torno de 680 °C.

Para os autores, há uma relação direta entre a fração de austenita reversa e os valores da  $M_s$  e do  $H_c$ . A figura Figura 16 ilustra a relação entre a magnetização de saturação e a quantidade de austenita.

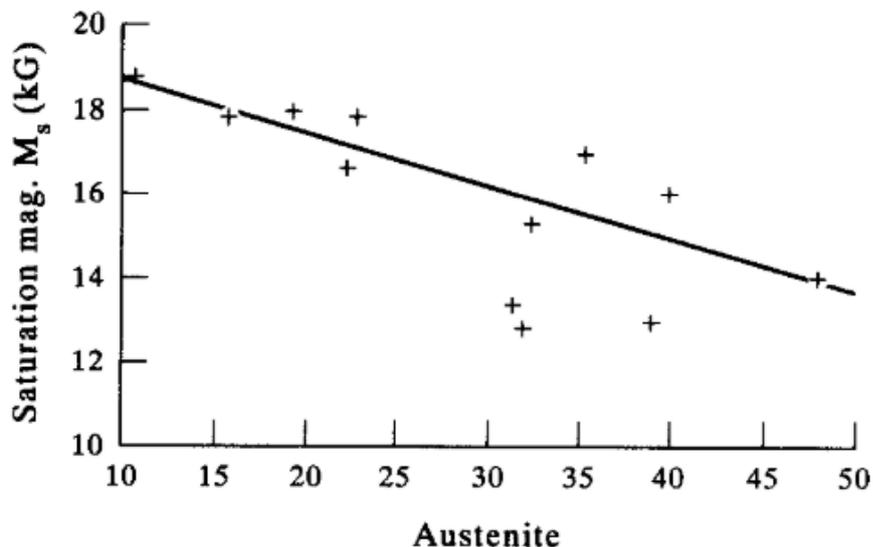


Figura 16 Magnetização de saturação ( $M_s$ ) como função da austenita invertida nos espécimes recozidos [27].

Pardal [25] em seu estudo sobre os aços Maraging-300 observou o impacto da fase  $\gamma$  sobre a  $M_s$  e o  $H_c$ . O autor relata que o aumento dessa fase diminui, consideravelmente, os valores da  $M_s$ , enquanto que aumenta, de modo notável os valores do  $H_c$ .

A figura 17 mostra a relação da  $M_s$  e da temperatura de envelhecimento utilizada no estudo do autor. Nota-se que o menor valor desse parâmetro é obtido a uma temperatura de 650 °C, assim como observado no estudo feito por Ahmed et al. [27], Pardal sugere que a explicação desse fenômeno se deve pelo aumento da fase  $\gamma$ , visto que, geralmente, a  $M_s$  diminui com o aumento do teor de austenita (%  $\gamma$ ), porém não existe uma linearidade entre esses dois parâmetros devido ao fato das mudanças da composição química da matriz martensítica com o passar do tempo e o aumento da temperatura durante o tratamento térmico de envelhecimento.

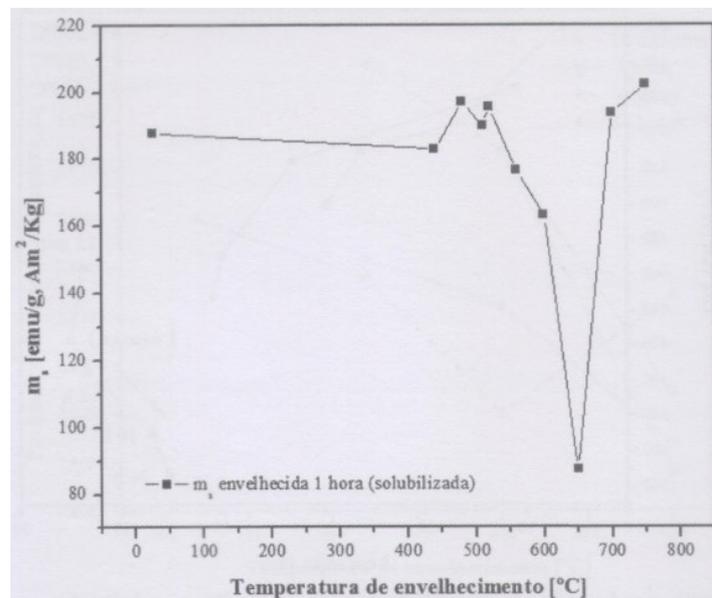


Figura 17 Magnetização de saturação em função da temperatura de envelhecimento [25].

A relação entre o  $H_c$  e as temperaturas de envelhecimento estão ilustradas na figura 18. Aqui, o teor de austenita aumenta os valores do campo coercivo, sendo que o maior valor desse parâmetro também foi encontrado nas amostras tratadas a 650 °C. O autor também explica a falta de linearidade desse comportamento utilizando como base as mudanças da composição química da matriz martensítica.

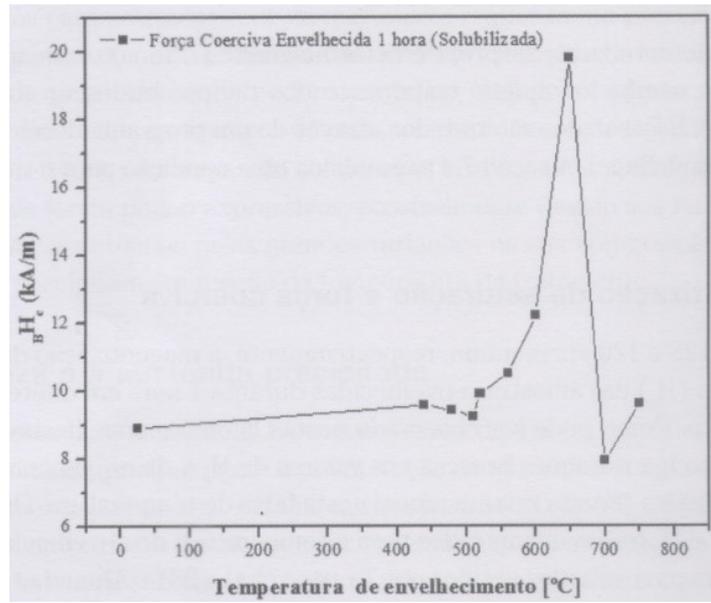


Figura 18 Força coerciva em função da temperatura de envelhecimento [25].

### 3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Nesse capítulo serão apresentados os meios de preparação das amostras.

#### 3.1. CORTE DA PEÇA COMO-RECEBIDA

O aço Maraging-300 utilizado nesse trabalho (fabricado pela indústria Villares Metals, com composição descrita na tabela 3) foi fornecido pelo Centro Tecnológico da Marinha (CTM-ARAMAR/SP), em janeiro de 2017.

Tabela 3 Composição do aço Maraging-300 [28].

Fe	Ni	Ti	Co	Mo	Al	C	Si	Mn
Bal	18,5	0,75	9,40	5,0	0,10	Max. 0,01	Max. 0,1	Max. 0,1

O material como-recebido tinha um formato de semicírculo (Figura 19) com, aproximadamente, 13 cm de raio, massa de 1750 g, e espessura de 1 cm. Segundo o CTM-ARAMAR/SP a condição de tratamento térmico de solubilização foi de 825 °C por 10 h.



Figura 19 Peça do aço Maraging-300 cedida pelo CTM-ARAMAR/SP.

As amostras a serem envelhecidas e caracterizadas foram, inicialmente, cortadas a partir da lateral plana da peça como-recebida, na forma de uma lâmina retangular fina, com dimensões de aproximadamente 1 x 8,5 x 0,1 cm. Logo após esse corte, a lâmina retangular foi seccionada em lâminas quadradas de aproximadamente 1,0 cm de lado (Figura 20). Essas amostras foram, então, submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento.

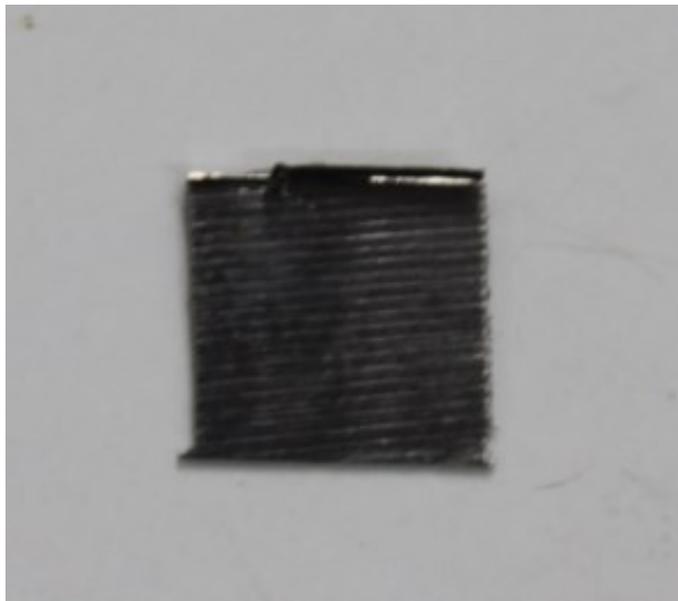


Figura 20 Amostra cortada para o tratamento térmico.

### 3.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO

O tratamento térmico de envelhecimento foi realizado em um forno resistivo tubular da marca *Sanchis* modelo *Especial 1269*, em atmosfera livre (Figura 21). Após o tratamento, as amostras eram retiradas do forno e resfriadas até temperatura ambiente, por um período de 30 min até 1 hora. Depois, foram submetidas a lixamento como preparação para as técnicas de caracterização (que serão descritas na próxima seção deste capítulo).



Figura 21 Sistema utilizado para o tratamento térmico das amostras.

A tabela abaixo mostra as condições de tratamentos térmicos das amostras realizadas.

Tabela 4 Temperaturas e tempos do tratamento térmico de envelhecimento realizado nas amostras de Maraging-300.

<b>Tratamento térmico</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>
<b>Envelhecimento</b>	<b>480</b>	<b>3</b>
		<b>6</b>
		<b>12</b>
	<b>580</b>	<b>3</b>
		<b>6</b>
		<b>12</b>
	<b>650</b>	<b>3</b>
		<b>6</b>
		<b>12</b>

### 3.3. CONFORMAÇÃO PARA CARACTERIZAÇÃO

No lixamento das amostras foi utilizado uma lixadeira mecânica DP 9ª fabricada pela *Panambra – Industrial e Técnica S.A* com resfriamento hídrico e com o uso de lixas de granulação 80, 100, 400 e 600, para a análise de DRX, e granulação 600 até 1200 para a análise através da espectroscopia Mössbauer.

Para a análise de DRX as amostras eram lixadas até que toda a camada óxida, formada durante o tratamento térmico, fosse eliminada e, assim não houvesse interferência da mesma nos resultados obtidos.

A espectroscopia Mössbauer exige uma espessura de aproximadamente  $100\mu\text{m}$  (Figura 22), portanto, foi necessário o uso de lixas de grande granulação, isto é, mais finas, para que a amostras tivesse sua espessura diminuída sem sofrer grandes desgastes na lateral, ou até mesmo furos em sua superfície. Foi tomado um cuidado especial para que toda a superfície das amostras possuísse, aproximadamente, a mesma espessura. Foi possível atingir espessuras por volta de  $60\mu\text{m}$ .



Figura 22 Amostra com espessura diminuída após o lixamento para a Espectroscopia Mössbauer.

## 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo serão descritas as técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho.

### 4.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

As análises de raios X foram obtidas através do uso de um equipamento da marca Shimadzu (modelo XRD-6000), localizado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) com uma fonte de Co ( $\lambda = 1,789190 \text{ \AA}$ ) operando em geometria de  $\Theta$ - $2\Theta$ , com tempo contínuo de varredura, com um intervalo de medida de  $30^\circ$  a  $120^\circ$ , com passos de  $0,02^\circ$  e tempo de medida de 2,4 s por passo. Todas as amostras foram feitas em temperatura ambiente.

Antes de serem analisadas por raios X as amostras foram submetidas a um desgaste com lixas de granulação 100 para que toda a oxidação formada durante o tratamento térmico de envelhecimento fosse retirada.

Após realizadas as medidas, os difratogramas foram analisados através de comparação de dados cristalográficos presentes na literatura para as fases austenítica (CCC) e martensítica (TCC). Além disso, refinou-se os utilizando o programa FullProf versão de junho de 2017, no qual utilizada a técnica de refinamento Rietveld para determinar os parâmetros de rede e também a quantidade de fase presente nas amostras. Para os grupos espaciais foram utilizados os grupos  $I4$  para a fase martensítica e  $Fm-3m$  para a fase austenítica.

### 4.2. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

As espectroscopias Mössbauer foram feitas usando uma fonte  $^{57}\text{Co}$  (Rh), em temperatura ambiente (Figura 23). Antes das medidas serem realizadas, o equipamento foi calibrado utilizando uma amostra padrão de ferro metálico ( $\alpha$ -Fe).



Figura 23 Espectrômetro Mössbauer utilizado para a análise das amostras.

Todas as medidas foram ajustadas através o programa NORMOS. Foram ajustados os parâmetros de deslocamento isomérico ( $\delta$ ), a área dos vales, o campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ), a largura de linha à meia altura ( $\Gamma$ ) e o desdobramento quadrupolar ( $2\varepsilon$ ) através do uso de subespectros discretos.

Todas as medidas foram realizadas no Grupo MATESP, localizado no Departamento de Física (DFI) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

### 4.3. MEDIDAS MAGNÉTICAS

As medidas das propriedades magnéticas apresentadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Magnetismo – (LAM) no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), usando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) com sensibilidade de  $10^{-5}$  emu. O equipamento opera com campos de até 20 kOe e possibilita variação angular (i.e., ângulo entre a direção do campo aplicado e um eixo escolhido para a amostra) com precisão de  $0,1^\circ$ .

As curvas de magnetização –  $M$  (emu/g) – vs. campo magnético aplicado –  $H$  (kOe) – foram tomadas em temperatura ambiente. Começando com as amostras com magnetização zero, extraíram-se os ciclos de histerese major loops até 20 kOe com campo máximo aplicado no plano da amostra.

## 5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos das análises de difração de raios X, espectroscopia Mössbauer e magnetização em função de campo magnético aplicado.

### 5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Amostra como-recebida

A figura 24 apresenta o difratogramas da amostra como-recebida. O difratograma revela que a amostra é monofásica, ou seja, apresenta apenas a fase  $\alpha'$ , o que está de acordo com a bibliografia revisada, uma vez que uma fase secundária (no caso a fase  $\gamma$  ou compostos intermetálicos) só é precipitada após o material ser submetido ao tratamento térmico de envelhecimento.

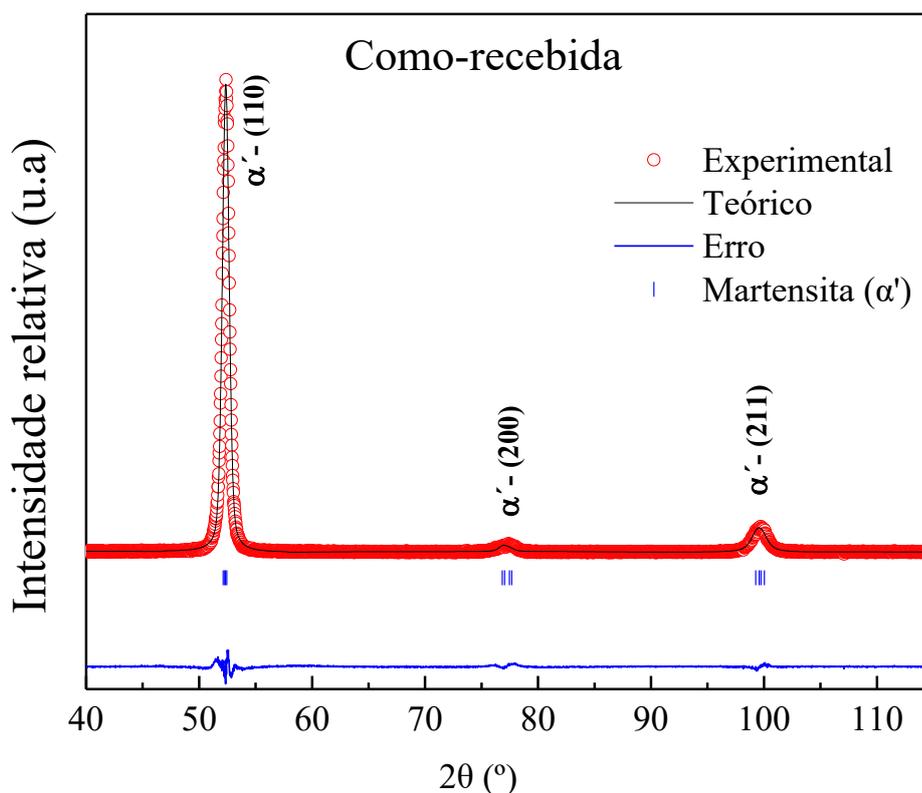


Figura 24 Difratograma da amostra como-recebida.

## Amostras envelhecidas

A austenita precipitada não foi observada nas amostras submetidas ao tratamento térmico de 480 °C (Figura 25), fazendo com que todos os difratogramas dessas amostras sejam similares aos obtidos na amostra como-recebida.

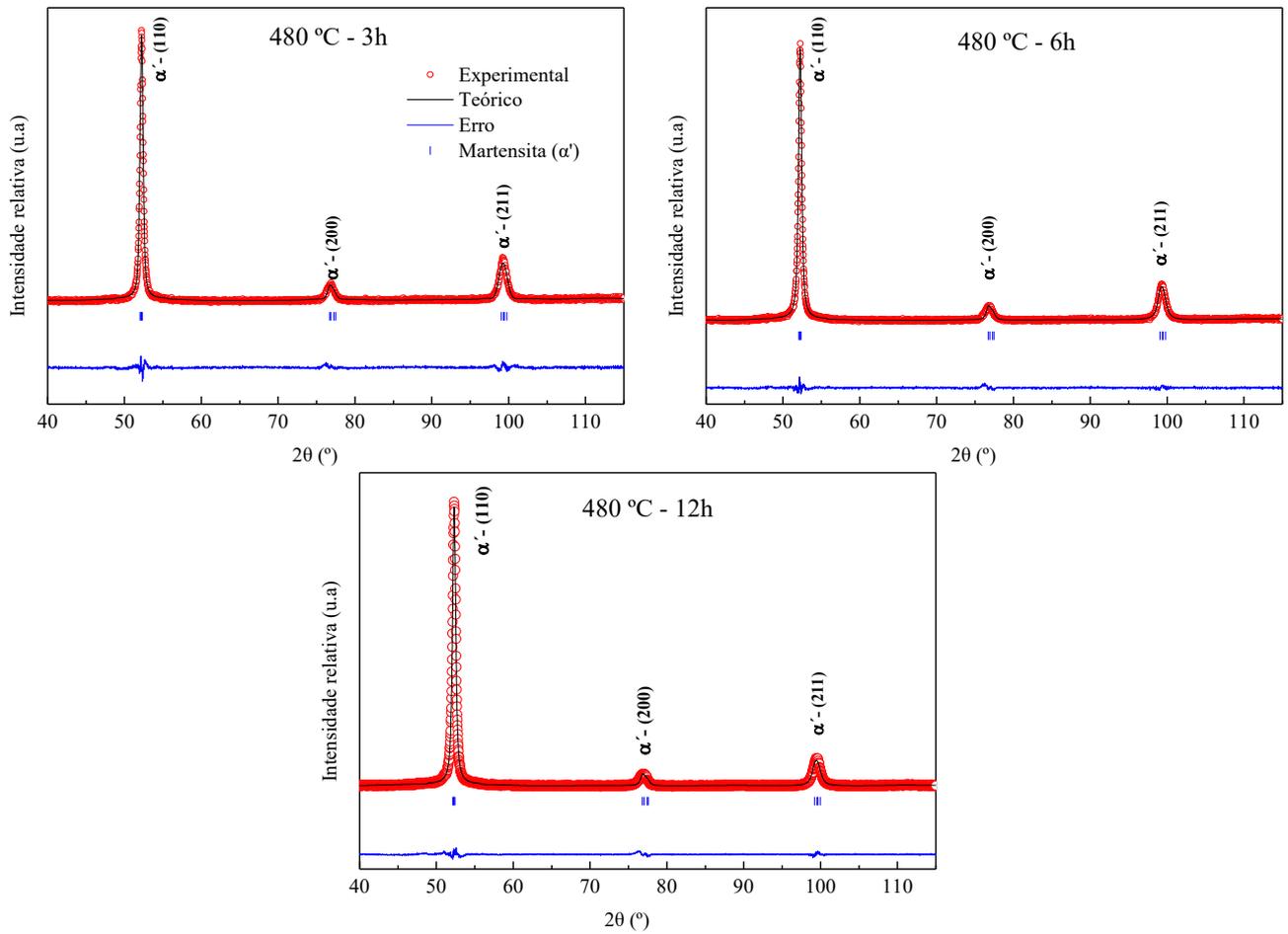


Figura 25 Difratogramas das amostras envelhecidas a 480 °C por 3 h (a), 6 h (b) e 12 h (c).

A fase  $\gamma$  só começou a ser revelada após o tratamento térmico de envelhecimento a 580 °C por 3 h, como pode ser observado na figura 26. A quantidade dessa fase aumenta com o tempo de envelhecimento. Pode-se observar o surgimento e aumento da fase  $\gamma$  na figura.

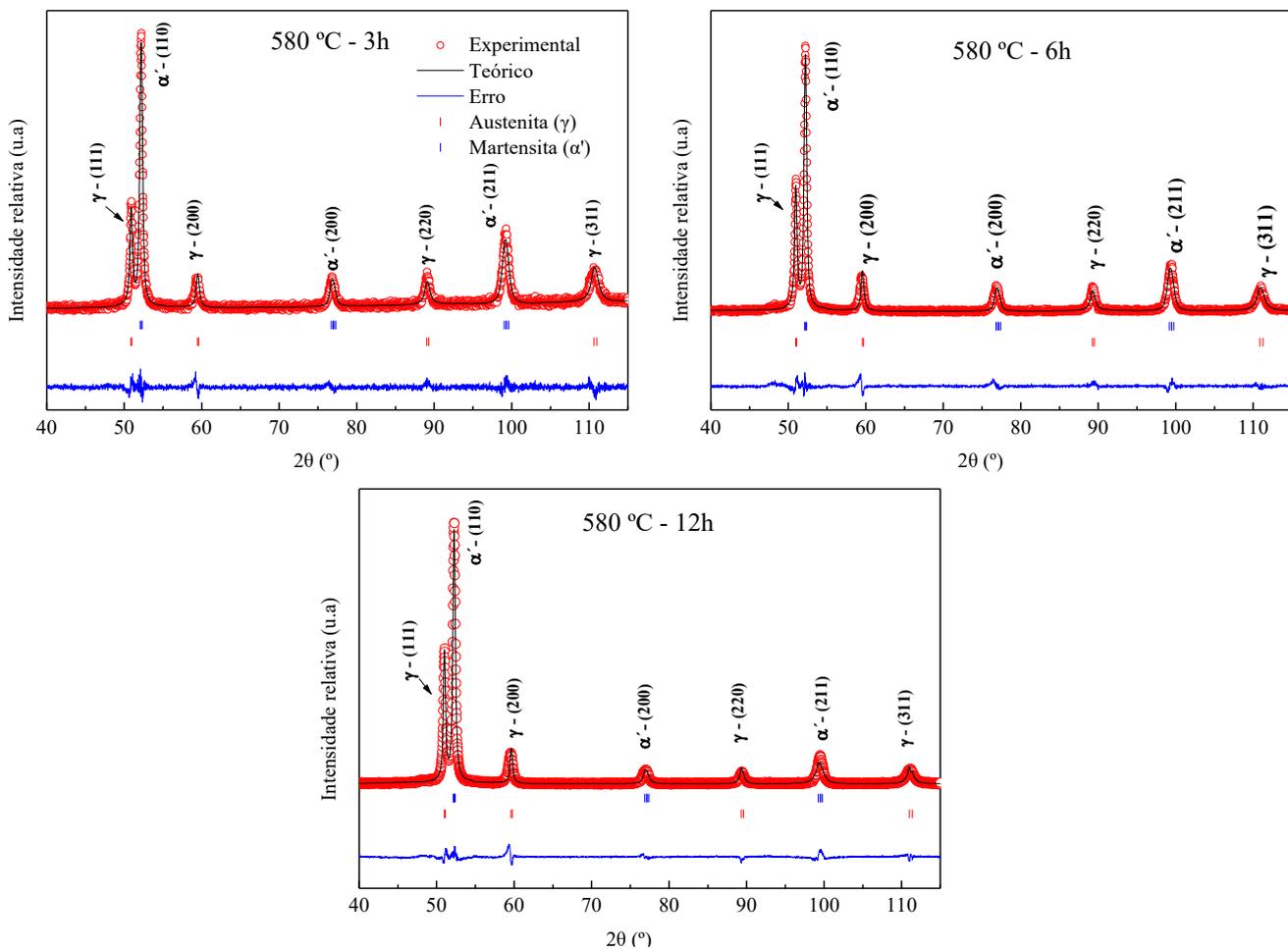


Figura 26 Difratogramas das amostras envelhecidas a 580 °C por 3 h (a), 6 h (b) e 12 h (c).

A Figura 27 apresenta os difratogramas das amostras tratadas a 650 °C por 3, 6 e 12 h. É possível observar que os picos referentes a fase  $\gamma$  tendem a diminuir com o tempo, chegando a não ser detectada após 12 h de tratamento térmico.

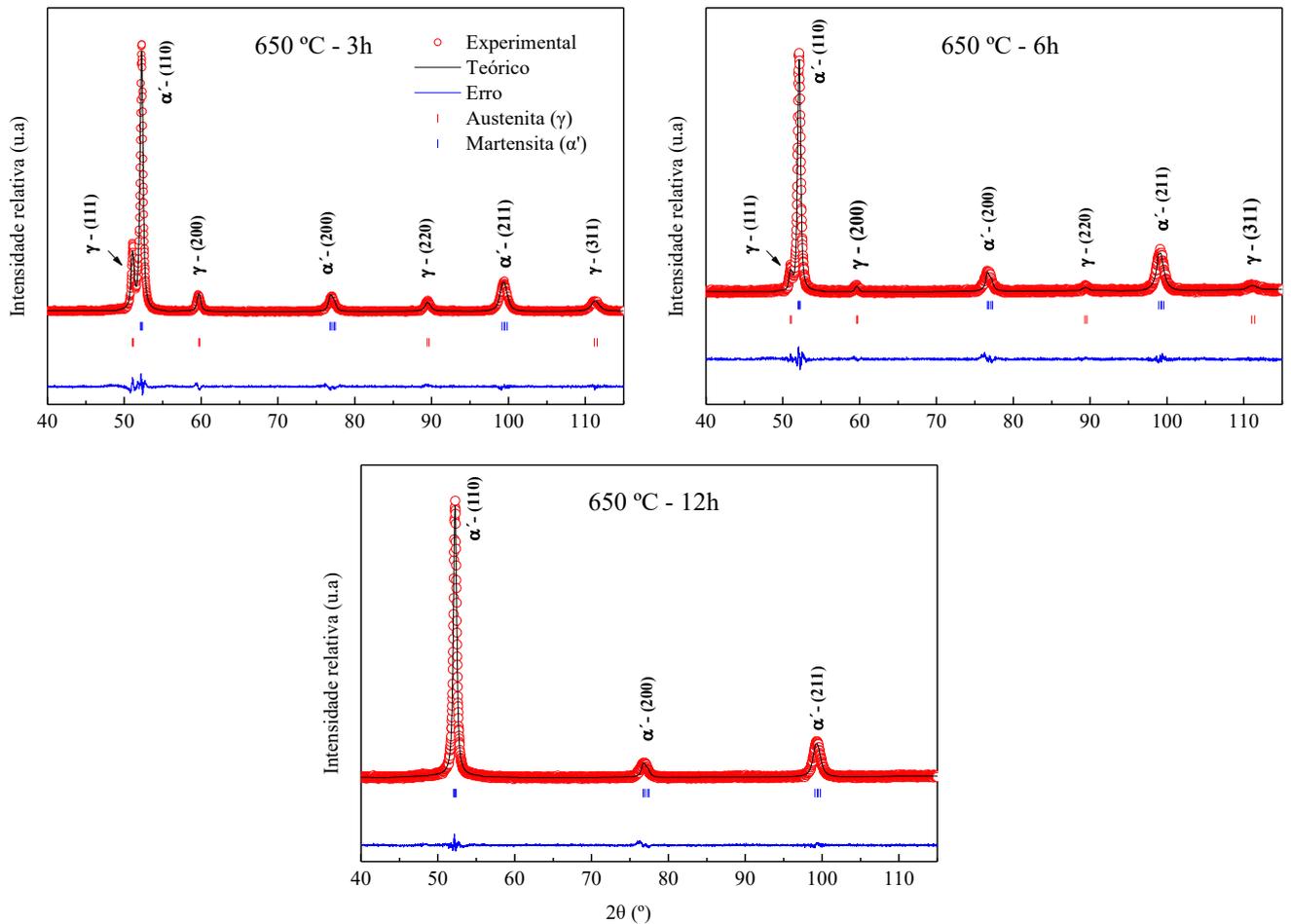


Figura 27 Difratomogramas das amostras envelhecidas a 650 °C por 3 h (a), 6 h (b) e 12 h (c).

Através do refinamento Rietveld foram obtidos os parâmetros estruturais das amostras, que se encontram na tabela 5. A análise da tabela nos mostra que os parâmetros de rede das fases martensita e austenita não variam significativamente apesar das mudanças nas condições de tratamento térmico. Os maiores valores do parâmetro de rede  $a$  para a fase  $\alpha'$  foram obtidos, respectivamente, para as amostras tratadas a 650 °C por 12 e 6 h, enquanto que para o parâmetro  $c$  esses valores se encontram nas amostras tratadas a 650 °C por 12 h e 580 °C por 3 h, respectivamente. Já para a fase  $\gamma$  os maiores valores dos parâmetros de rede são das amostras tratadas a 580 °C por 3 e 6 h, respectivamente.

Tabela 5 Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras tratadas termicamente em diferentes condições.

Amostra	Fase	$a=b$ (Å)	$c$ (Å)	Fração da fase (%)	
Como-recebida	Martensita	2,8707	2,8581	100	
	Austenita	-	-	-	
480 °C	3 h	Martensita	2,8842	2,8662	100
		Austenita	-	-	-
	6 h	Martensita	2,8829	2,8655	100
		Austenita	-	-	-
	12 h	Martensita	2,8799	2,8618	100
		Austenita	-	-	-
580 °C	3 h	Martensita	2,8828	2,8717	70,7
		Austenita	3,6082	-	29,3
	6 h	Martensita	2,8801	2,8679	60,6
		Austenita	3,6028	-	39,4
	12 h	Martensita	2,8773	2,8694	66,7
		Austenita	3,6001	-	33,3
650 °C	3 h	Martensita	2,8806	2,8656	82,3
		Austenita	3,5960	-	17,6
	6 h	Martensita	2,8863	2,8707	94,0
		Austenita	3,5993	-	6,0
	12 h	Martensita	2,8886	2,8736	100
		Austenita	-	-	-

Nunes et al. [6] observou, que os difratogramas de raios X do aço Maraging-350 apresentavam um leve deslocamento para a esquerda dos picos [200] e [211], o que sugere que a fase martensita estabiliza com uma estrutura não cúbica ou então que uma distorção da estrutura deve ser considerada.

Baseando-se nisso, foi utilizada a estrutura tetragonal de corpo centrado, de grupo espacial  $I4$  para a fase martensita ( $\alpha'$ ) e a estrutura cúbica de face centrada, de grupo espacial

*Fm-3m*, para a fase austenita ( $\gamma$ ) (quando necessário), no refinamento Rietveld, mostrando-se ser uma escolha satisfatória.

A Figura 28 mostra as variações do parâmetro de rede da fase martensita – calculados através da razão do parâmetro de rede  $c$  e  $a$  ( $c/a$ ) – para as diferentes temperaturas de tratamento térmico. Observando o gráfico é possível notar que para a temperatura de 480°C a razão atinge o valor máximo nas 3 h de tratamento, enquanto para a temperatura de 580°C isso só acontece após 12 h, chegando o mais próximo de uma razão de 1 para 1, ou seja, após esse período, a fase se aproxima de uma estrutura cúbica.

Essas variações podem ser explicadas através das reações de precipitação, que ocorrem durante esse tratamento térmico, que geram precipitados do tipo  $Ni_3(Ti, Mo)$  e  $Fe_2Mo$  que tem influência nos parâmetros da fase  $\alpha'$  [29] além da variação do volume da fase  $\gamma$  que impacta diretamente nesses parâmetros [30], [31].

A literatura reporta [31] que a variação de temperatura e de tempo nos tratamentos térmicos influenciam diretamente nos tipos de precipitados que serão formados. Os autores reportam que precipitados do tipo  $Ni_3Ti$  e  $Ni_3Mo$  podem ser substituídos por precipitados do tipo  $Fe_2Mo$  e  $FeMo$ , o que ocasiona uma diminuição do parâmetro de rede da fase  $\alpha'$ . Após 12 h de tratamento a 580 °C é possível observar (ver Figura 29) que a razão  $c/a$  fica próxima (dentre as demais) de 1, o que indica que a fase  $\alpha'$  se aproxima de uma estrutura cúbica nessas condições.

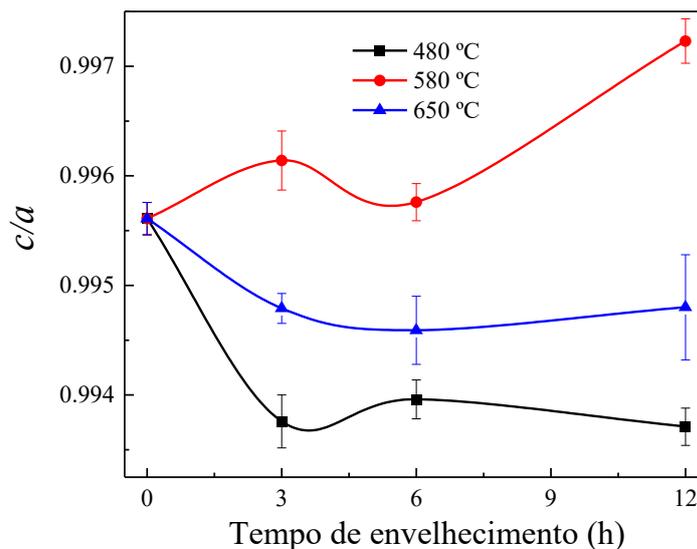


Figura 28 Razão  $c/a$  dos parâmetros de rede pelo tempo de tratamento térmico de envelhecimento.

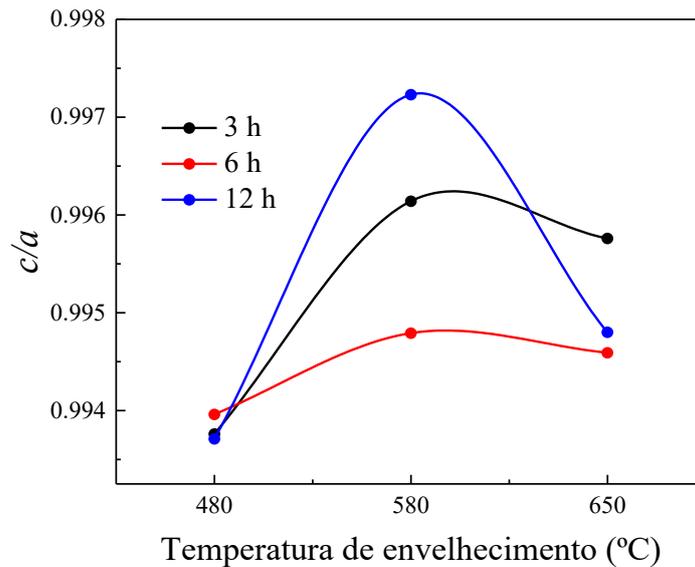


Figura 29 Razão  $c/a$  dos parâmetros de rede pelas temperaturas de tratamento térmico de envelhecimento.

A Figura 30 apresenta o volume da fase  $\gamma$  em relação ao tempo de tratamento térmico de envelhecimento. Para a temperatura de 480 °C não foi observado a fase austenita nos difratogramas de raios X, uma vez que a sua presença deve ser inferior a 2%. É possível notar que quando a amostra é tratada a 580 °C há um aumento da quantidade de austenita até às 6 h de tratamento, no qual atinge o máximo de porcentagem volumétrica para essa fase (i.e., 39,4% fase  $\gamma$ ), após isso, o volume de austenita reversa diminui. Para a temperatura de 650 °C é possível notar uma diminuição na fração dessa fase, sendo que o seu máximo é atingido a 3 h durante esse tratamento, chegando a zerar após 12 h. Estudos explicam esse fenômeno através da influência da temperatura e do tempo na composição química da austenita durante o envelhecimento.

Segundo Pardal [25] após 6 h de tratamento térmico de envelhecimento a 650 °C há uma diminuição considerável da porcentagem volumétrica da fase  $\gamma$ , que deve ser resultante de uma homogeneização da composição química e também de uma diminuição da porcentagem de Ni nessa fase, o que acarreta em um aumento na temperatura de transformação martensítica ( $M_s$ ), fazendo com que haja uma transformação austenita-martensita durante o resfriamento.

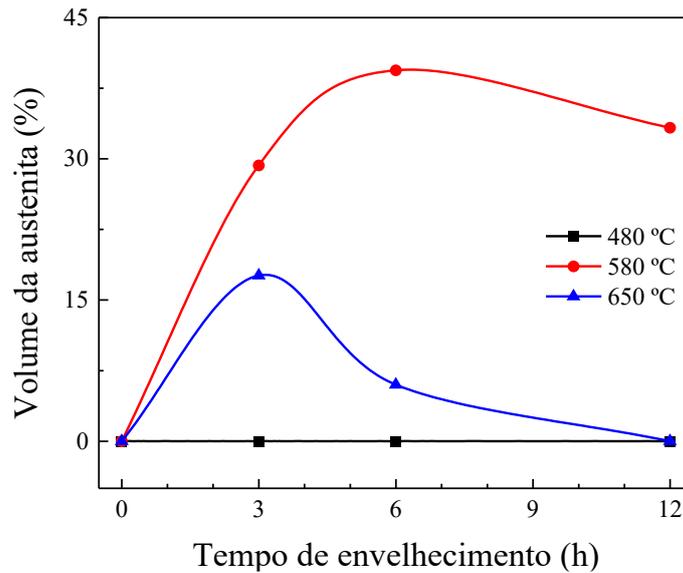


Figura 30 Volume da austenita (%) pelo tempo de envelhecimento térmico.

## 5.2. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Nunes et al. [6] em seu estudo do aço Maraging-350 (como já descrito na seção 2.7) utilizou um ajuste de três sextetos e um singleto (quando necessário) baseando-se nas seguintes observações:

- A estrutura do aço Maraging pode ser interpretada como quimicamente heterogênea em nanoescala, sendo assim, poderia ser dividida em três regiões compostas por diferentes composições e propriedades magnéticas hiperfinas distintas.
- Se tratada como quimicamente homogênea, podemos considerar que as vizinhanças dos átomos de ferro são distintas, o que acarreta uma separação em três grupos diferentes, baseados nos valores de campo magnético hiperfino.

Baseando-se no artigo citado, as medidas de espectroscopia Mössbauer deste trabalho foram ajustadas utilizando três sextetos discretos e um singleto quando necessário. Além disso foram utilizados os parâmetros A23 e W12 W13 que correspondem à relação da área do segundo e terceiro sexteto e à relação da largura de linha do primeiro sexteto em relação aos outros dois sextetos, respectivamente.

### Amostra como-recebida

O espectro (Figura 31) foi ajustado utilizando três sextetos discretos, ou seja, três sítios, equivalentes à fração magnética da amostra. Como já observado no difratograma de raios X, não é observado uma fase secundária, isto é, não é observado a fase  $\gamma$  ou de compostos intermetálicos (Figura 24).

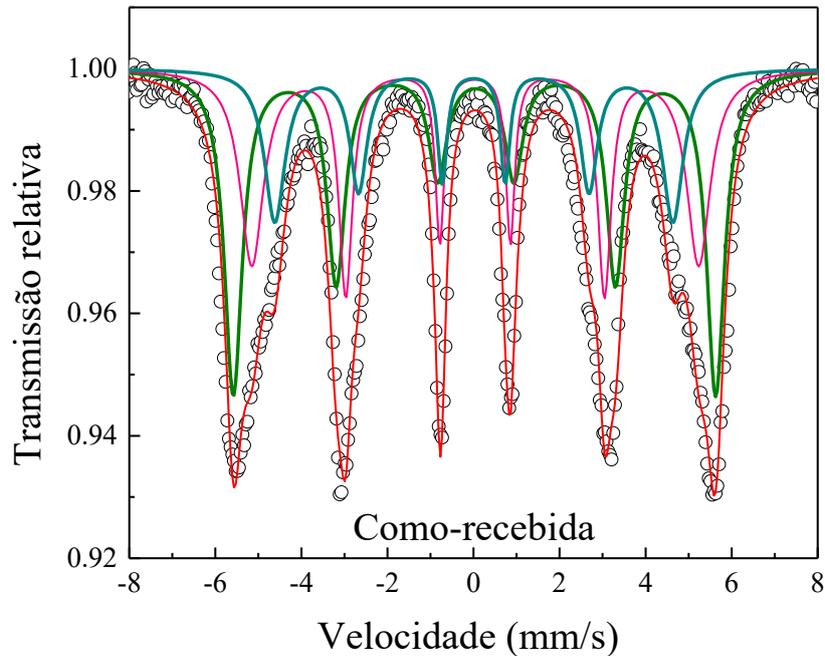


Figura 31 Espectro Mössbauer da amostra como-recebido.

Tabela 6 Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para a amostra como-recebida.

Amostra	Sítios	$\delta^\dagger$ (mm/s)	$2\varepsilon$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma^\ddagger$ (mm/s)	Área (%)
Como-recebida	Sexteto 1	0,03	-0,04	35,1	0,41	43,0
	Sexteto 2	0,04	0,00	33,0	0,29	33,9
	Sexteto 3	0,01	0,00	29,4	0,31	23,1

$\dagger$   $\delta$  = Deslocamento isomérico;  $2\varepsilon$  = Desdobramento quadrupolar;  $B_{hf}$  = Campo Magnético hiperfino;

$\ddagger$   $\Gamma$  = Largura de Linha.

### Amostras tratadas a 480 °C

A figura Figura 32 exibe os espectros Mössbauer das amostras envelhecidas a 480 °C por 3, 6 e 12 h. As medidas foram ajustadas usando três sextetos discretos e um singleto, uma vez que uma fase secundária, isto é, a fase  $\gamma$  e/ou componentes intermetálicos foi identificada. Durante a análise de difratometria de raios X não foi possível identificar qualquer sinal da fase  $\gamma$ , ou seja, a fração da mesma se encontra menor do que 2% (ou porque os grãos são muito

finos), o que impede que essa técnica identifique essa fase. A tabela Tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros hiperfinos e das áreas subspectrais.

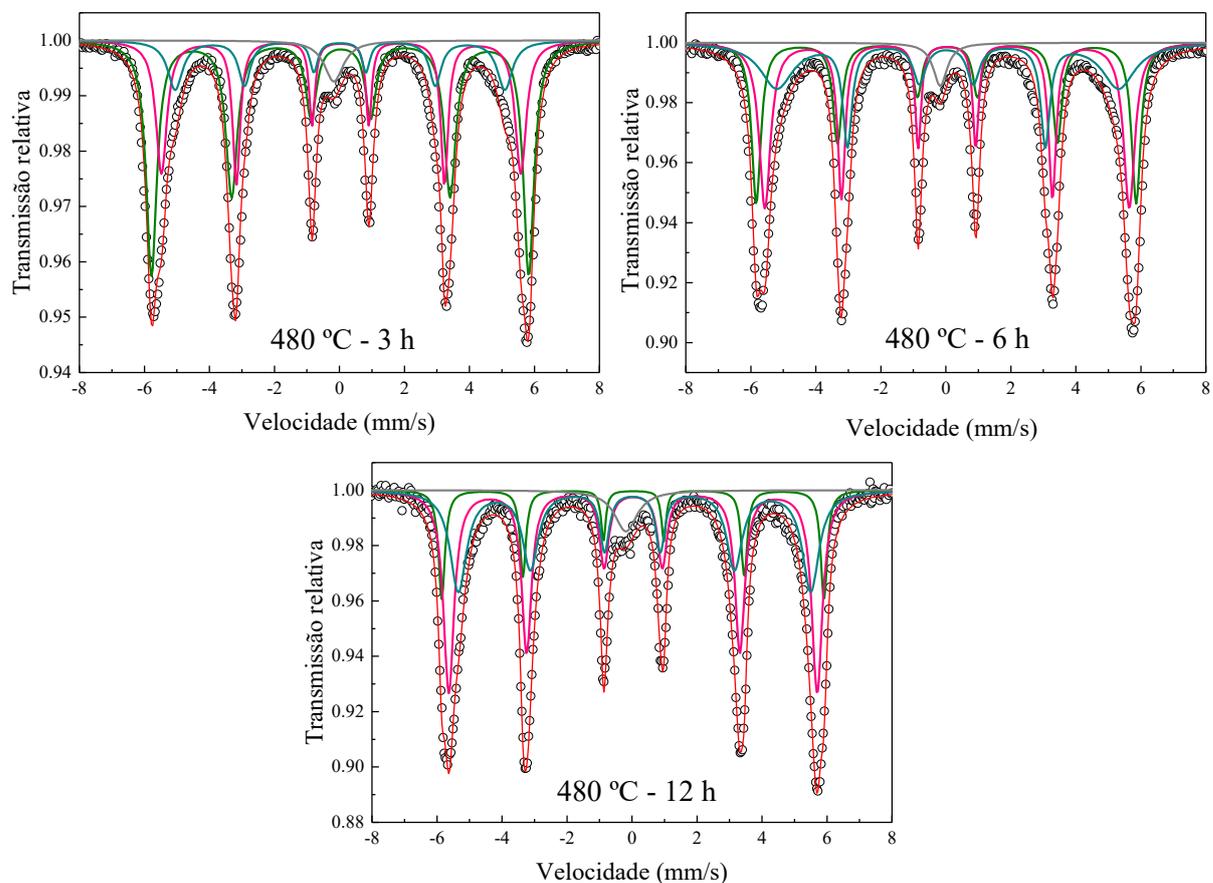


Figura 32 Espectro Mössbauer das amostras envelhecidas a 480°C por 3 h (a), 6 h (b) e 12 h (c).

Tabela 7 Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para as amostras envelhecidas a 480°C por 3, 6 e 12 h.

Amostra	Sítios	$\delta$ (mm/s)	$2\varepsilon$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	Área (%)
480 °C - 3 h	Sexteto 1	0,03	-0,02	35,9	0,39	51,2
	Sexteto 2	0,04	0,02	34,2	0,28	30,1
	Sexteto 3	0,02	0,00	31,5	0,31	15,0
	Singleto	-0,16	-	-	0,38	3,7
480 °C - 6 h	Sexteto 1	0,03	-0,04	36,3	0,33	28,8
	Sexteto 2	0,04	0,00	34,8	0,26	38,3
	Sexteto 3	0,04	0,04	32,6	0,34	29,7
	Singleto	-0,16	-	-	0,52	3,2
480 °C - 12 h	Sexteto 1	0,04	-0,02	36,4	0,21	14,9
	Sexteto 2	0,03	0,00	35,0	0,30	45,3
	Sexteto 3	0,04	-0,06	33,6	0,36	35,0
	Singleto	-0,18	-	-	0,83	4,8

A figura 33 mostra a variação de campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ) para os três sextetos em relação ao tempo de tratamento térmico de envelhecimento a 480 °C. Observando o gráfico e a tabela, é possível notar um aumento no  $B_{hf}$  nesse tratamento térmico em relação ao  $B_{hf}$  da amostra como-recebida. Esse aumento é maior até 6 h de tratamento, quando a variação indica o início de estabilização desse valor, ainda podemos perceber que o terceiro sexteto é o que apresenta maior mudança.

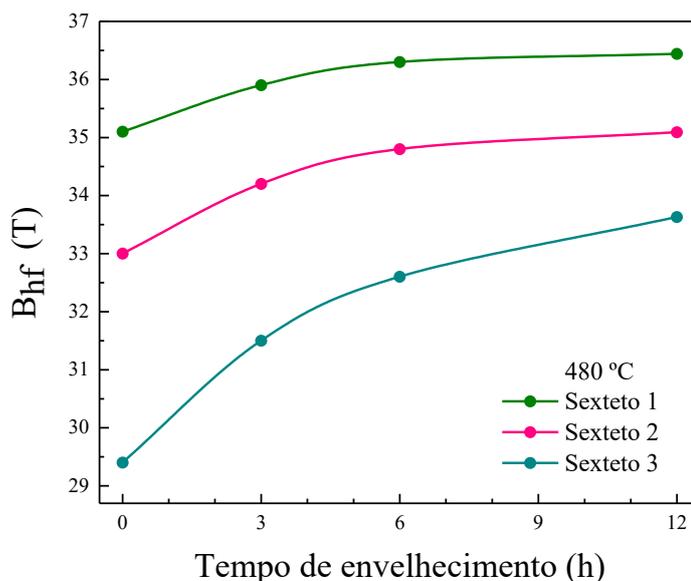


Figura 33 Comportamento do  $B_{hf}$  ao decorrer do tempo de tratamento térmico a 480 °C.

A figura 34 ilustra a variação da área subspectral dos quatro sítios considerados no ajuste em relação ao tempo de tratamento térmico. É possível observar um considerável aumento no Sexteto 1 após 3 h de tratamento, enquanto que os outros dois sextetos diminuem após esse tempo. Em 6 h de tratamento, as áreas do sexteto 1 e do sexteto 3 quase se igualam seguidos de um aumento na área do sexteto 2. A queda da área do sexteto 1 pode ser interpretada como uma diminuição de átomos de ferro nesse sexteto [32]. O singleto não varia muito com o passar do tempo de tratamento, tendo um pequeno aumento após 12 h de tratamento.

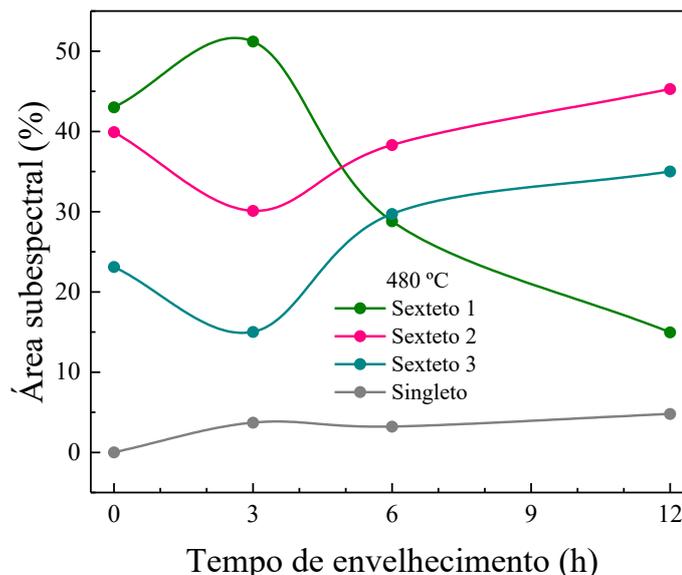


Figura 34 Variação das áreas subspectrais com o decorrer do tempo de tratamento térmico a 480 °C.

#### Amostras tratadas a 580 °C

A figura 35 ilustra os espectros Mössbauer das amostras envelhecidas a 580 °C por 3, 6 e 12 h. As medidas também foram ajustadas usando três sextetos discretos e um singleto, uma vez que uma fase secundária, isto é, a fase  $\gamma$  e/ou componentes intermetálicos foi identificada, como já foi possível observar nos difratogramas de raios X (ver figura 26). Na tabela 8 estão os valores dos parâmetros hiperfinos e das áreas subspectrais.

Tabela 8 Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para as amostras envelhecidas a 580 °C por 3, 6 e 12 h.

Amostra	Sítios	$\delta$ (mm/s)	$2\varepsilon$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	Área (%)
580 °C - 3 h	Sexteto 1	0,03	-0,02	36,4	0,28	31,3
	Sexteto 2	0,03	0,03	34,9	0,30	34,8
	Sexteto 3	0,07	0,00	20,4	0,80	28,4
	Singleto	-0,28	-	-	0,90	5,5
580 °C - 6 h	Sexteto 1	0,03	-0,05	36,1	0,36	26,9
	Sexteto 2	0,03	0,02	34,8	0,29	36,9
	Sexteto 3	0,04	0,04	16,0	0,82	27,7
	Singleto	-0,22	-	-	0,90	8,5
580 °C - 12 h	Sexteto 1	0,04	-0,02	36,2	0,31	26,7
	Sexteto 2	0,03	0,04	34,6	0,35	30,4
	Sexteto 3	0,04	0,02	19,8	0,82	35,9
	Singleto	-0,24	-	-	0,76	7,0

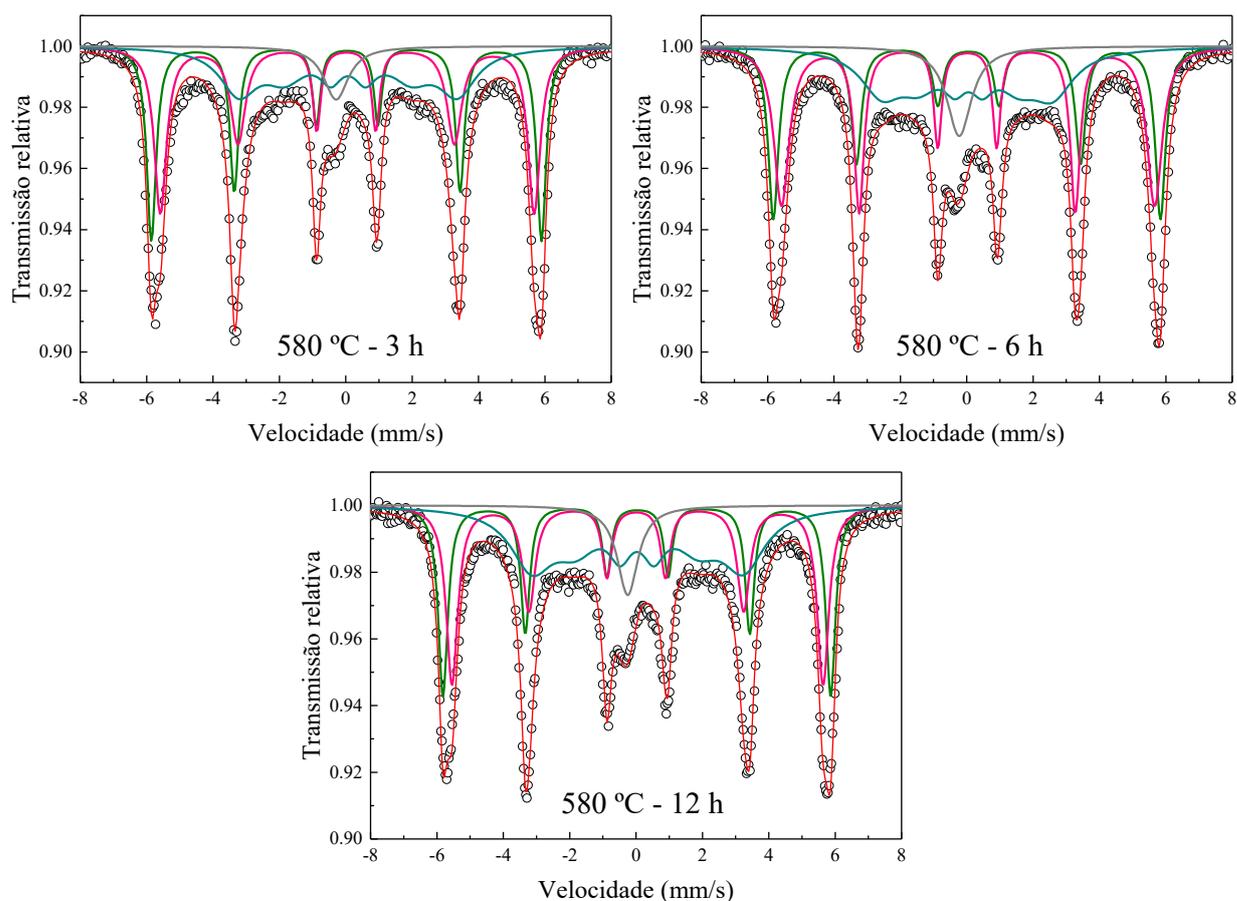


Figura 35 Espectro Mössbauer das amostras envelhecidas a 580 °C por 3 h (a), 6 h (b) e 12 h (c).

A figura 36 mostra os espectros Mössbauer das amostras tratadas 580 °C por 3, 6 e 12 h. Mais uma vez o mesmo sistema de ajustes foi utilizado. Neste caso, o comportamento do  $B_{hf}$  se manteve praticamente constante para os sextetos 1 e 2, enquanto que para o sexteto 3 há uma intensa queda quando se inicia o tratamento de envelhecimento, atingindo o menor valor de  $B_{hf}$  após 6 h, então esse parâmetro volta a subir.

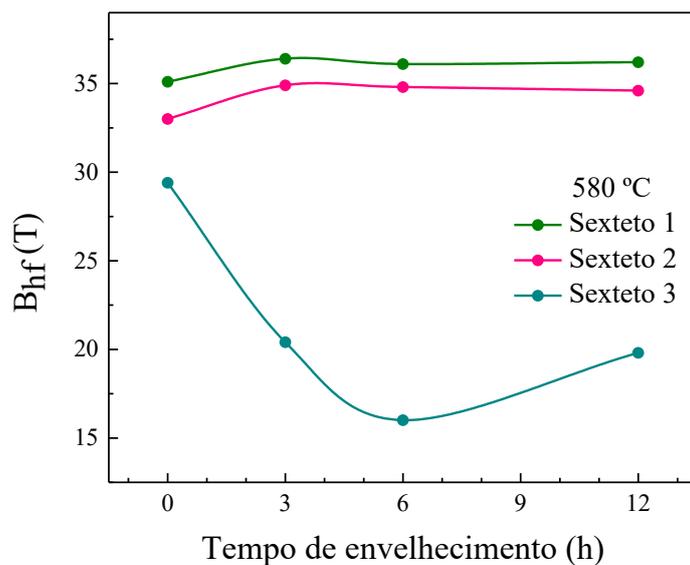


Figura 36 Comportamento do  $B_{hf}$  ao decorrer do tempo de tratamento térmico a 580 °C.

O gráfico que relaciona as áreas dos subespectros com o tempo de tratamento térmico está representado na figura Figura 37. Nota-se que há um ligeiro aumento nas áreas do singlete e do sexteto 2 em 6 h de tratamento térmico, enquanto as áreas dos sextetos 1 e 3 sofrem uma ligeira queda. Após 12 h de envelhecimento, há um aumento das áreas dos sextetos 2 e 3, sendo que o sexteto 3 apresenta um maior aumento, uma diminuição na área do singlete e o uma considerável constância na área referente ao sexteto 1.

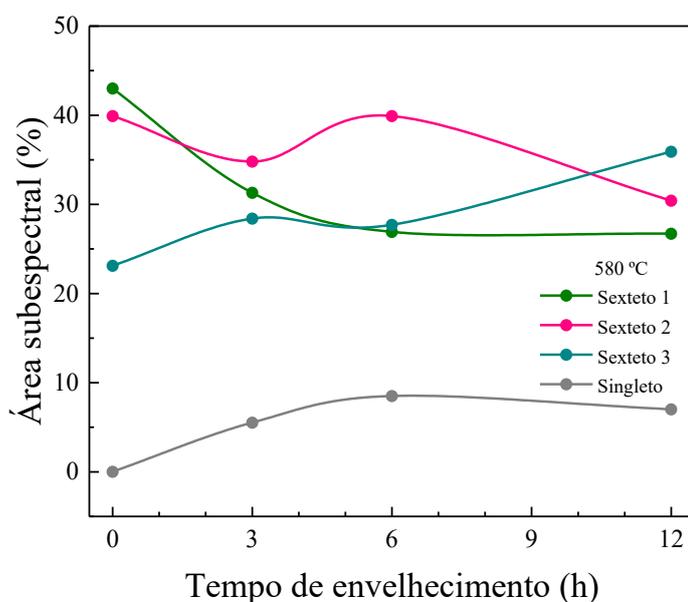


Figura 37 Variação das áreas subespectrais com o decorrer do tempo de tratamento térmico a 580 °C.

### Amostras tratadas a 650 °C

A figura 38 mostra os espectros Mössbauer das amostras tratadas 650 °C por 3, 6 e 12 h. Observando o gráfico da figura e os dados contidos na tabela é possível observar uma mudança na área dos três sextetos e do singlete. Após 3 h de tratamento térmico a área do singlete aumenta consideravelmente, sendo a maior área entre todas as condições de tratamento realizadas neste trabalho. Isso pode ser explicado pelo aumento da austenita reversa ou dos precipitados intermetálicos. Os parâmetros hiperfinos e as áreas subspectrais podem ser consultadas na tabela Tabela 9.

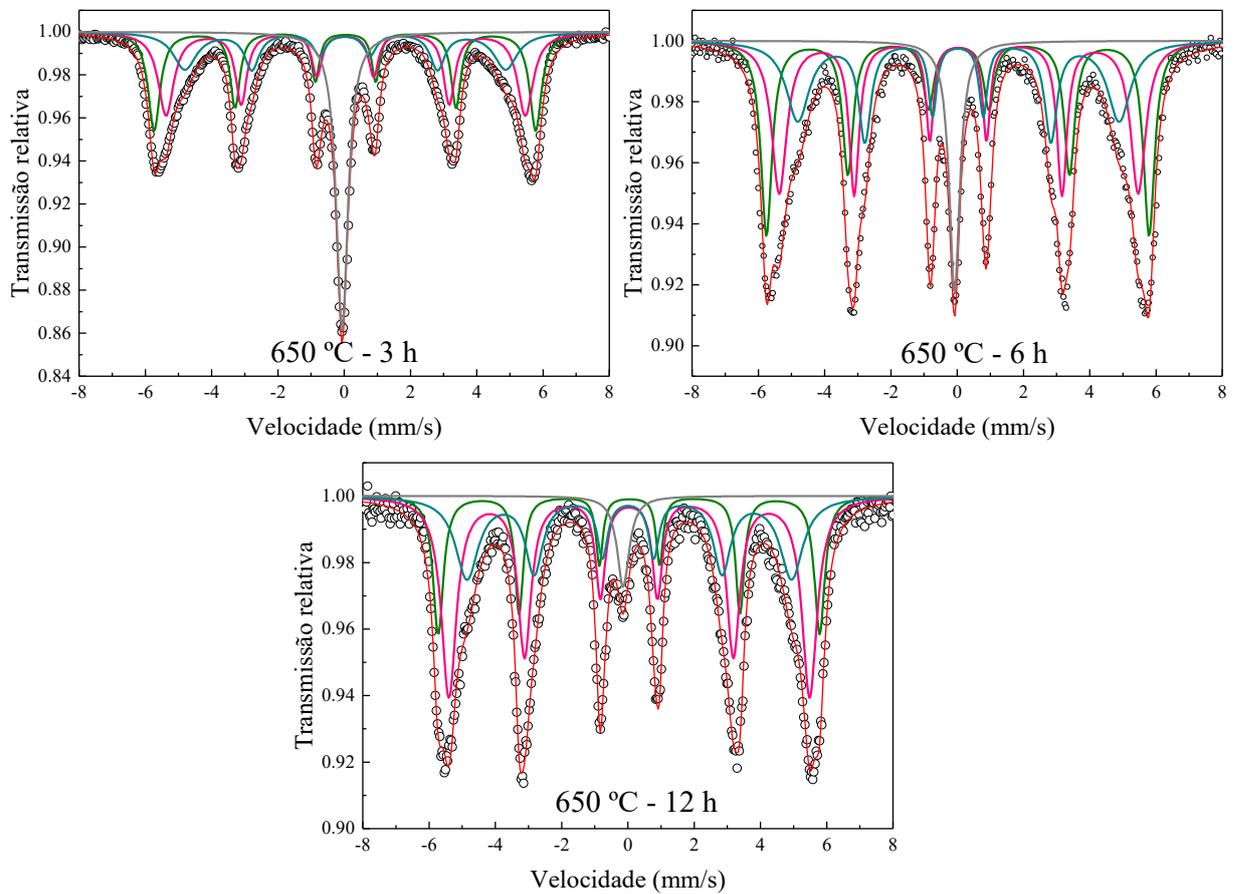


Figura 38 Espectro Mössbauer das amostras envelhecidas a 650 °C por 3 h (a), 6 h (b) e 12 h (c).

Tabela 9 Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para as amostras envelhecidas a 650 °C por 3, 6 e 12 h.

Amostra	Sítios	$\delta$ (mm/s)	$2\varepsilon$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	Área (%)
650 °C - 3 h	Sexteto 1	0,03	-0,01	35,7	0,29	27,7
	Sexteto 2	0,04	0,01	33,6	0,36	30,7
	Sexteto 3	0,02	0,01	30,0	0,44	20,5
	Singleto	-0,05	-	-	0,42	21,1
650 °C - 6 h	Sexteto 1	0,03	-0,02	35,8	0,39	31,1
	Sexteto 2	0,04	0,01	33,6	0,28	33,0
	Sexteto 3	0,04	0,02	30,1	0,31	26,3
	Singleto	-0,07	-	-	0,38	9,6
650 °C - 12 h	Sexteto 1	0,04	-0,02	35,7	0,25	21,7
	Sexteto 2	0,04	0,00	33,7	0,37	45,7
	Sexteto 3	0,02	0,03	30,4	0,39	28,4
	Singleto	-0,13	-	-	0,45	4,2

Na figura Figura 39 observa-se uma constância no  $B_{hf}$  das amostras envelhecidas a 650 °C, o que pode sugerir que as concentrações, na matriz martensítica, de Co e Ni, em torno dos átomos de Fe, não se alteram de forma significativa, diferente do que ocorre em temperaturas de tratamento mais baixas.

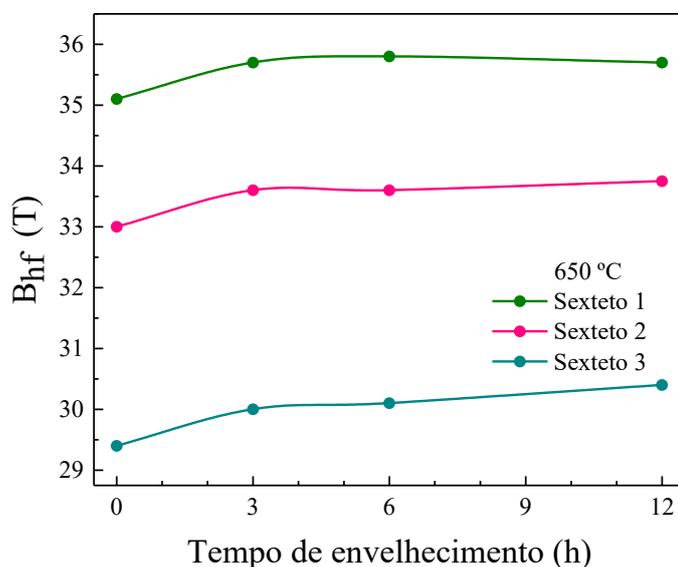


Figura 39 Comportamento do  $B_{hf}$  ao decorrer do tempo de tratamento térmico a 650 °C.

A figura 40 ilustra um aumento significativo na área do singleto após 3 h de tratamento térmico (o que já era esperado após analisar os dados obtidos pela difratometria de raios X, ver tabela Tabela 5), enquanto as áreas dos três sextetos diminuem, sendo o sexteto 1 com uma maior diminuição e o sexteto 3 com uma menor. Após 6 h de tratamento, nota-se um aumento

da área dos três sextetos, em contrapartida, há uma queda na área do singlete. O sexteto 1 e 3 seguem aumentando com o passar do tempo de tratamento, enquanto o sexteto 2 e o singlete diminuem as suas respectivas áreas.

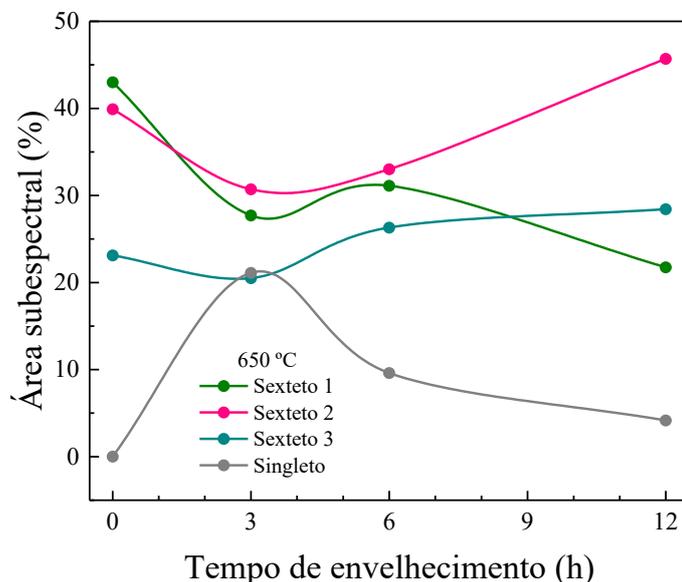


Figura 40 Variação das áreas subespectrais em função do tempo de tratamento térmico a 650 °C.

Observando os resultados dos parâmetros hiperfinos, é possível concluir que os valores do deslocamento isomérico para a fase magnética ficaram entre 0,02 mm/s e 0,07 mm/s, já para a fase paramagnética os valores variam entre -0,05 mm/s e -0,28 mm/s.

### 5.3. MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

#### Amostra como-recebida

A figura 41 mostra a curva de magnetização *versus* campo magnético aplicado (*major loops*),  $M(H)$ , da amostra de aço Maraging-300 como-recebida. A tabela Tabela 10 apresenta os parâmetros magnéticos ( $M_R$ ,  $M_S$  e  $H_C$ ) para esta e outras amostras (envelhecidas).

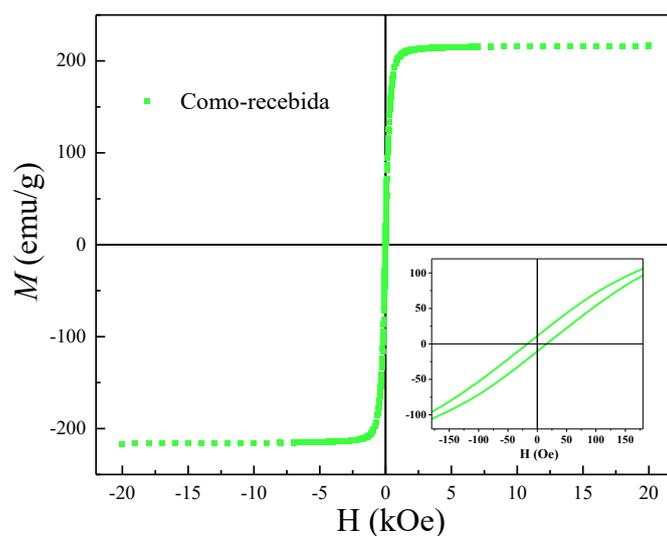


Figura 41 Curva de magnetização *versus* campo aplicado, para a amostra aço Maraging-300 como-recebida.

Pela forma da curva e a irreversibilidade mostrada no *insert* da figura, o aço Maraging-300 martensítico comporta-se como um material ferromagnético macio, visto que a curva satura em aproximadamente 215 emu/g. Este comportamento, incluindo os valores de  $M_S$ ,  $M_R$  e  $H_C$ , é similar ao dos aços Maraging-350 e Maraging-400 martensíticos [4], [7].

Tabela 10 Parâmetros magnéticos obtidos a partir das curvas de  $M(H)$ , para as amostras de aço Maraging-300.

<b>Amostra</b>		<b><math>M_R</math> (emu/g)</b>	<b><math>M_S</math> (emu/g)</b>	<b><math>H_C</math> (Oe)</b>
<b>Como-recebida</b>		<b>10,8</b>	<b>215,2</b>	<b>17</b>
<b>480 °C</b>	<b>3 h</b>	<b>17,3</b>	<b>176,5</b>	<b>22</b>
	<b>6 h</b>	<b>23,5</b>	<b>175,7</b>	<b>23</b>
	<b>12 h</b>	<b>28,7</b>	<b>210,2</b>	<b>26</b>
<b>580 °C</b>	<b>3 h</b>	<b>24,0</b>	<b>171,4</b>	<b>51</b>
	<b>6 h</b>	<b>41,6</b>	<b>139,5</b>	<b>56</b>
	<b>12 h</b>	<b>45,8</b>	<b>219,8</b>	<b>45</b>
<b>650 °C</b>	<b>3 h</b>	<b>34,0</b>	<b>118,0</b>	<b>70</b>
	<b>6 h</b>	<b>30,3</b>	<b>139,6</b>	<b>52</b>
	<b>12 h</b>	<b>28,0</b>	<b>192,3</b>	<b>45</b>

As figuras 42, 43 e 44, mostram as curvas de magnetização para as amostras tratadas a 480, 580 e 650 °C, respectivamente. Verifica-se que os aços tratados retêm a propriedade de ferromagnetismo macio, posto que as curvas apresentam histerese e saturam em campos relativamente baixos, embora os parâmetros magnéticos variem em função das condições de envelhecimento. (ver tabela 10)

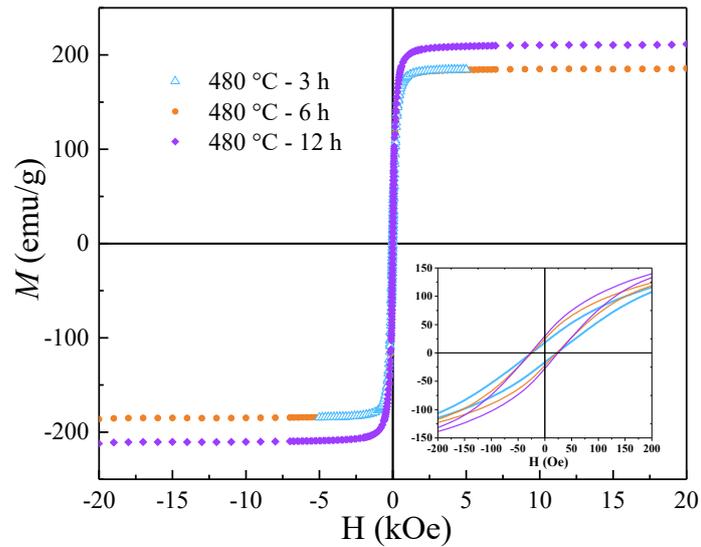


Figura 42 Curvas de magnetização *versus* campo aplicado, para a amostra aço Maraging-300 envelhecidas a 480 °C.

#### Amostra tratada a 580 °C

A figura 43 mostra as curvas de magnetização para as amostras tratadas a 580 °C com diferentes tempos, sendo que a amostra tratada a 12 h apresenta a maior magnetização de saturação, enquanto a menor é atribuída a amostra tratada por 6 h.

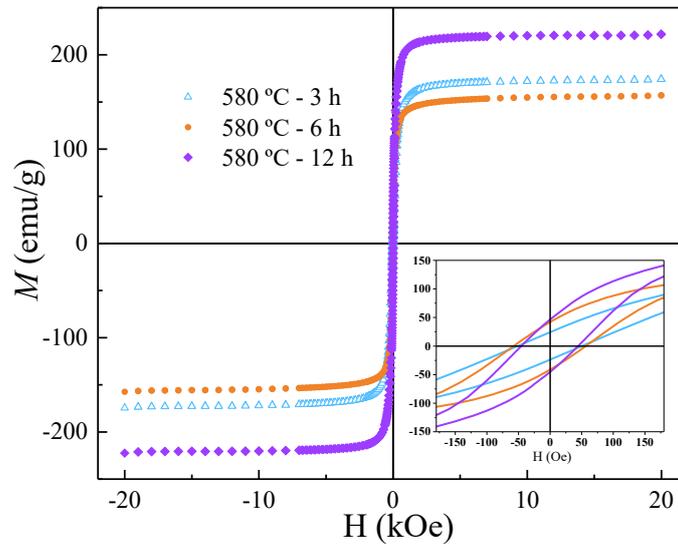


Figura 43 Curvas de magnetização *versus* campo aplicado, para a amostra aço Maraging-300 envelhecidas a 580 °C

Amostra tratada a 650 °C

As medidas de magnetizações das amostras tratadas a 650 °C estão representadas na figura 44. Neste caso, a amostra que possui a maior  $M_s$  também é a tratada por 12 h, enquanto a menor pertence a mostra tratada por 3 h.

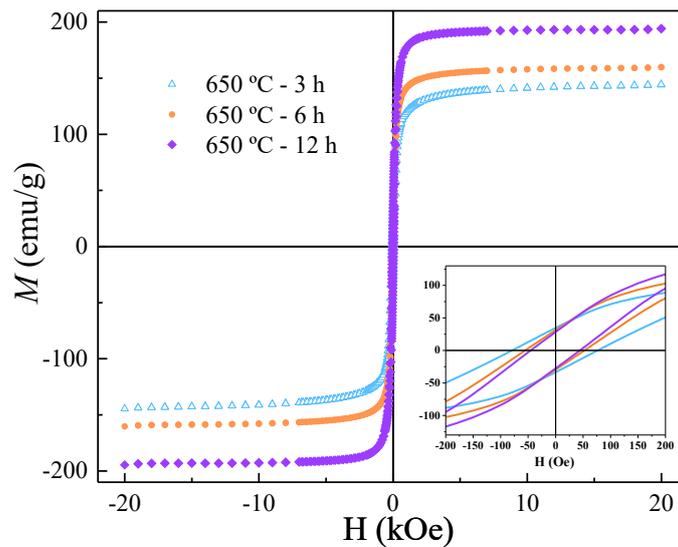


Figura 44 Curvas de magnetização *versus* campo aplicado, para a amostra aço Maraging-300 envelhecidas a 650 °C.

Estudos realizados por Pardal [25] em um aço Maraging-300 e por Abreu et al. [33] em um aço Maraging-350 mostram que a magnetização de saturação é influenciada pela quantidade de austenita precipitada que se forma após os tratamentos térmicos. Esse fenômeno é explicado pelo fato de haver variações na composição química da matriz martensítica ao longo dos tratamentos térmicos de envelhecimento, o que acarreta no aumento (ou diminuição) da  $M_S$ , além do fato de que a fase  $\gamma$ , por ser uma fase paramagnética, influencia nos valores obtidos, já que a sua presença tende a diminuir os valores de magnetização de saturação. Ahmed et al. [27] relatam que o menor valor de  $M_S$  foi observado em amostras tratadas por volta de 650 °C.

Analisando a figura Figura 45, é possível constatar que foram obtidos resultados compatíveis com o que é relatado na literatura, ao menos para as primeiras horas de envelhecimento. De fato, olhando para a figura Figura 40 verifica-se que há um máximo na formação de austenita em 3 h, e que este máximo é um valor maior do que qualquer outro obtido para as temperaturas de 480 e 580 °C. Por outro lado, qualquer aumento de  $M_S$  justifica-se na redução da quantidade de austenita ou, ainda, na mudança da concentração do Fe presente nesta fase, que diminui após 6 h de tratamento a 580 °C (ver figura Figura 37).

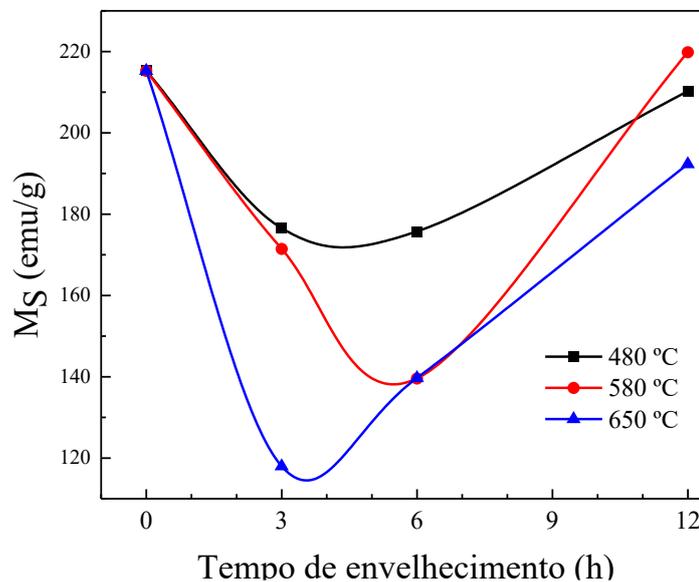


Figura 45 Magnetização de saturação ( $M_S$ ) em função do tempo de tratamento térmico das amostras envelhecidas a 480, 580 e 650 °C.

A figura Figura 46 mostra as magnetizações remanentes obtidas para as três temperaturas, em função do tempo de envelhecimento. Enquanto os valores de  $M_R$  crescem monotonamente com o tempo de envelhecimento conduzido nas temperaturas de 480 e 580 °C, apresentam um máximo em torno de 3 h para a temperatura de 650 °C. Como um parâmetro magnético

extrínseco do material,  $M_R$  depende não só das quantidades relativas das fases presentes, mas também dos domínios magnéticos na martensita. Tamanho dos domínios, orientação relativa e interação magnética entre estes – caracterizações estas não aplicadas no presente trabalho – devem explicar o comportamento de  $M_R$  com a temperatura e o tempo de envelhecimento do aço.

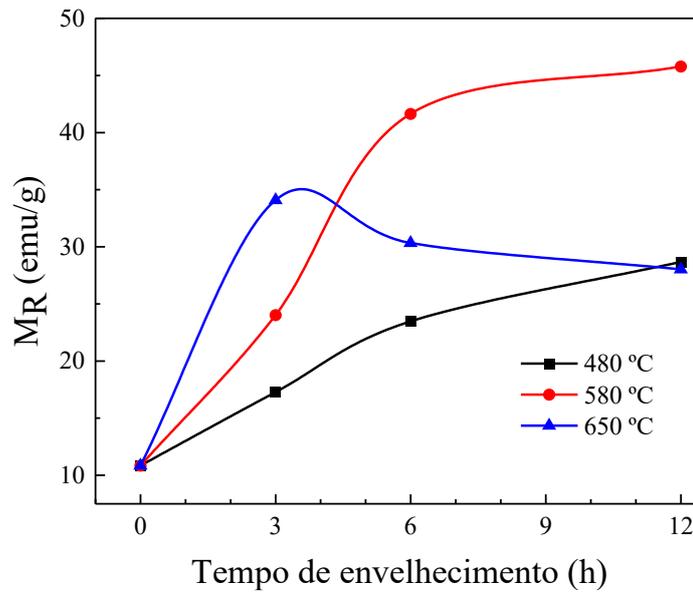


Figura 46 Magnetização remanente ( $M_R$ ) em função do tempo de tratamento térmico das amostras envelhecidas a 480, 580 e 650 °C.

A figura 47 apresenta a evolução de  $H_C$  com o tempo de envelhecimento, para as três temperaturas. Para o aço tratado a 480 °C,  $H_C$  aumenta monótona e modestamente até 12 h. Por outro lado, para os aços tratados a 580 e 650 °C, a variação de  $H_C$  é mais significativa, apresentando valores máximos em torno de 6 e 3 h, respectivamente, sendo que a temperatura de 650 °C apresenta um maior valor de campo coercivo.

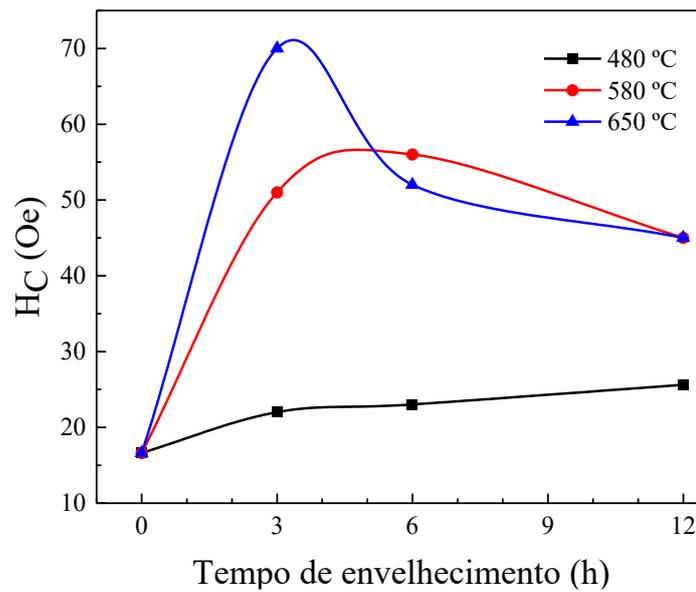


Figura 47 Campo coercivo ( $H_C$ ) em função do tempo de tratamento térmico das amostras envelhecidas a 480, 580 e 650 °C.

Pardal [25] e Ahmed et al. [27] relatam que o aumento considerável do  $H_C$  nas primeiras horas de tratamento térmico a 650 °C, nesse estudo esse ponto se encontra após 3 h de tratamento, é devido a uma intensa precipitação de austenita reversa. A queda desse parâmetro ao longo do tratamento é explicada pela diminuição dessa fase, uma vez que grande parte dela volta a ser martensita novamente.

No entanto, há de se considerar que o campo coercivo também é um parâmetro magnético extrínseco e, portanto, depende da microestrutura do material e da forma e tamanho dos domínios magnéticos. Consistentemente, é possível verificar uma significativa semelhança entre as curvas de  $M_R$  e  $H_C$  para as três temperaturas de envelhecimento (com exceção do ponto 580 °C/12 h).

## 6. CONCLUSÕES

- O aço Maraging-300 como-recebido é monofásico e martensítico.
- A fase martensita no aço Maraging-300 apresenta uma distorção tetragonal na estrutura cúbica de corpo centrado; de maneira similar àquela apresentada pelos aços Maraging-350 e 400, esta distorção não é removida com o envelhecimento.
- O envelhecimento induz a reversão de austenita a partir da matriz martensítica, com composição mais pobre em Fe e mais rica em Ni.
- A quantidade de austenita reversa depende das condições específicas de temperatura de tempo de envelhecimento.
- Os parâmetros magnéticos  $M_S$ ,  $M_R$  e  $H_C$  do aço Maraging-300 são modificados pelo processo de envelhecimento; todos estão associados a austenita presente na amostra, com  $M_S$  variando inversamente e  $M_R$ ,  $H_C$  variando diretamente com a quantidade relativa daquela fase.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. C. Bain, “Introduction - (View Point and Scope),” in *FUNCTIONS OF THE ALLOYING ELEMENTS*, 1ª ed., Cleveland: American Society for Metals, 1939, pp. 1–6.
- [2] T. J. B. Alves, “Síntese e caracterização do aço Maraging-400 envelhecido sob diferentes condições,” Universidade de Maringá - UEM, 2018.
- [3] T. J. B. Alves *et al.*, “Aging-Induced Transformations of Maraging-400 Alloys,” *Metall. Mater. Trans. A*, 2018.
- [4] T. J. B. Alves *et al.*, “Crystallographic, hyperfine and magnetic characterization of a maraging-400 alloy,” *Hyperfine Interact.*, vol. 238, no. 1, pp. 1–9, 2017.
- [5] G. C. S. Nunes, “SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO AÇO MARAGING 350 TRATADO TERMICAMENTE SOB DIFERENTES CONDIÇÕES,” 2015.
- [6] G. C. S. Nunes *et al.*, “Structural and magnetic characterization of martensitic Maraging-350 steel,” *J. Alloys Compd.*, vol. 646, pp. 321–325, 2015.
- [7] G. C. S. Nunes, P. W. C. Sarvezuk, T. J. B. Alves, V. Biondo, F. F. Ivashita, and A. Paesano Jr., “Maraging-350 steel: Following the aging through diffractometric, magnetic and hyperfine analysis,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 421, pp. 457–461, 2017.
- [8] Y. He, K. Yang, W. Qu, F. Kong, and G. Su, “Strengthening and toughening of a 2800 {MPa} grade maraging steel,” *Mater. Lett.*, vol. 56, no. November, pp. 763–769, 2002.
- [9] M. Group, V. Sarabhai, and S. Centre, “Grain growth in 18Ni 1800 MPa maraging steel,” *J. Mater. Sci.*, vol. 26, pp. 4155–4159, 1991.
- [10] W. D. Callister Jr, *Materials Science and Engineering - An Introduction*, 8ª ed. John Wiley and Sons, 2009.
- [11] Z. Sha, Wei. Guo, *Maraging steels Modelling of microstructure, properties and applications*, 1ª ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [12] S. Floreen, “The physical metallurgy maraging steels,” *Met. Metall. Trust*, vol. 126, pp. 115–128, 1969.

- [13] R. F. Decker, C. J. Novak, and T. W. Landig, “Developments and projected trends in Maraging Steels,” *J. Met.*, pp. 60–66, 1967.
- [14] M. Schmidt and K. Rohrbach, *Heat Treating of Maraging Steels*. 1991.
- [15] A. G. F. Padial, “Transformações de fase e propriedades mecânicas de um aço maraging sem cobalto,” Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, 1994.
- [16] F. H. Lang and N. Kenyon, “Welding of Maraging Steels.”
- [17] E. C. Bain, “The Nature of Martensite,” in *Functions of the Alloying Elements in Steel*, 1<sup>a</sup>., Cleverland: American Society for Metals, 1934, pp. 35–40.
- [18] H. Kitahara, R. Ueji, N. Tsuji, and Y. Minamino, “Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel,” *Acta Mater.*, vol. 54, no. 5, pp. 1279–1288, 2006.
- [19] Materials Science and Engineering - KTH, “Martensite formation and tempering,” 2007. [Online]. Available: <http://www.hero-m.mse.kth.se/page.php?pid=136>. [Accessed: 04-Dec-2018].
- [20] L. Magnée, A.; Drapier, J. M.; Dumont, J.; Coutsouradis, D.; Habraken, “Cobalt containing High-strength Steels,” *Cent. D'information du Cobalt, Bruxelles*, 1974.
- [21] C. J. Novak and L. M. Diron, “What are Residual Elements in Maraging Steels,” *J. Met.*, pp. 200–204, 1963.
- [22] A. G. Dos Reis, D. A. P. Reis, A. J. Abdalla, and J. Otubo, “High-temperature creep resistance and effects on the austenite reversion and precipitation of 18 Ni (300) maraging steel,” *Mater. Charact.*, vol. 107, pp. 350–357, 2015.
- [23] J. M. Pardal, S. S. M. Tavares, M. P. Cindra Fonseca, H. F. G. Abreu, and J. J. M. Silva, “Study of the austenite quantification by X-ray diffraction in the 18Ni-Co-Mo-Ti maraging 300 steel,” *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 8, pp. 2301–2307, 2006.
- [24] D. T. Peters, “A study on austenite reversion during aging of maraging steels,” *Trans. ASM*, vol. 61, no. 116, 1968.
- [25] J. M. Pardal, *Aço Maraging 300: Propriedades mecânicas, em diversas condições de tratamento térmico*, 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: Blucher, 2012.
- [26] J. J. M. . Silva, I. F. Vasconcelos, F. I. S. Silva, T. S. Ribeiro, and H. F. G. Abreu, “An Atomic Redistribution Study of the 440 ° C Ageing Kinetics in Maraging-300 Steel,” *Mater. Res.*, vol. 22, no. 1, pp. 1–5, 2019.

- [27] M. Ahmed, A. Ali, S. K. Hasnain, F. H. Hashmi, and A. Q. Khan, "Magnetic properties of maraging steel in relation to deformation and structural phase transformations," *Acta Metall. Mater.*, vol. 42, no. 3, pp. 631–638, 1994.
- [28] V. Metals, "M300." [Online]. Available: <http://www.villaresmetals.com.br/villares/pt/Produtos/Ligas-Especiais/Acos-Maraging/VART300>. [Accessed: 24-May-2019].
- [29] W. Sha, Z. Guo, and E. a. Wilson, "Modeling the evolution of microstructure during the processing of maraging steels," *Jom*, vol. 56, no. March, pp. 62–66, 2004.
- [30] L. P. M. Santos, M. Béreš, I. N. Bastos, S. S. M. Tavares, H. F. G. Abreu, and M. J. Gomes da Silva, "Hydrogen embrittlement of ultra high strength 300 grade maraging steel," *Corros. Sci.*, vol. 101, pp. 12–18, 2015.
- [31] F. Habiby, N. Siddiqui, H. Hussain, A. Ul Haq, and A. Q. Khan, "Lattice changes in the martensitic phase due to ageing in 18 wt % nickel maraging steel grade 350," vol. 31, pp. 305–309, 1996.
- [32] X. Li and Z. Yin, "Mössbauer study of the aging behavior of 18Ni(350) maraging steel," *Mater. Lett.*, vol. 24, no. 4, pp. 235–238, 1995.
- [33] S. S. M. Tavares, H. F. G. Abreu, J. M. Neto, M. R. Da Silva, and I. Popa, "A magnetic study of the maraging 350 steel," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 272–276, pp. 785–787, 2004.