



Universidade Estadual de Maringá
Pós-graduação em Física

Tayla Jaqueline Barragan Alves

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO AÇO MARAGING-400
ENVELHECIDO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE
TRATAMENTO TÉRMICO**

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Jr.

Maringá – PR
2018



Universidade Estadual de Maringá
Pós-graduação em Física

Tayla Jaqueline Barragan Alves

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO AÇO MARAGING-400
ENVELHECIDO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE
TRATAMENTO TÉRMICO**

Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Jr.

Maringá – PR

2018

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

A474s Alves, Tayla Jaqueline Barragan
Síntese e caracterização do aço maraging-400
envelhecido sob diferentes condições de tratamento
térmico / Tayla Jaqueline Barragan Alves. -- Maringá,
PR, 2019.
132 f.: il. color.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Andrea Paesano Jr.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de
Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.

1. Aço Maraging-400. 2. Austenita (Maraging). 3.
Transformação martensítica (Maraging). 4.
Refinamento Rietveld. 5. Espectroscopia Mössbauer.
6. Magnetização. I. Paesano Jr., Andrea, orient. II.
Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências
Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-
Graduação em Física. III. Título.

CDD 23.ed. 530.413

Márcia Regina Paiva de Brito – CRB-9/1267

TAYLA JAQUELINE BARRAGAN ALVES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO AÇO MARAGING-400 ENVELHECIDO SOB
DIFERENTES CONDIÇÕES**

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

Aprovado em: Maringá, 08 de novembro 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Juan Manuel Pardal

Universidade Federal Fluminense

Profa. Dra. Clarice Terui Kuniohi

Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo

Prof. Dr. Cesar Canesin Colucci

Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Maurício Antonio Custódio de Melo

Universidade Estadual de Maringá

*Dedico este trabalho àqueles que
sempre me incentivaram*

*Meus pais Olivio e Maria
Minhas irmãs Jéssica e Rafaela
Minha tia Dega
Ao meu marido Rodrigo e
especialmente a minha amada filha
Maria Fernanda.*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por estar comigo em todos os momentos da minha vida.

À minha família, meu pai, Olivio, minha mãe, Maria, minhas irmãs, Jessica e Rafaela, e a minha tia Dega, por todo apoio, carinho e pela ajuda imprescindível durante este período, sem vocês este trabalho não aconteceria.

Ao meu marido Rodrigo e especialmente a minha filha, Maria Fernanda, que tornou a execução deste trabalho mais leve e doce.

Ao professor Andrea, por ser mais que um professor para mim, pelo profissional que é, pelo acompanhamento em todo o andamento do trabalho, pelas discussões dos resultados desta tese e, principalmente, pela paciência e amizade.

Ao professor Alexandre da Cas Viegas, pelas medidas de magnetização, Carlos Augusto de Oliveira, pelas medidas de dureza, ao laboratório de caracterizações físicas do departamento de degradação de materiais, professor Juan Manuel Pardal, e ao laboratório de caracterizações físicas do departamento de degradação de materiais, pelas medidas de microscopia.

Aos companheiros do Grupo de Materiais Especiais, DFI-UEM. Em especial, ao Valdecir que me ajudou na correção deste trabalho e sempre me incentivou nas horas de fraqueza.

Aos professores e funcionários do DFI, que sempre foram muito prestativos em todas as situações.

Ao apoio financeiro imprescindível da CAPES (Edital Pró-Estratégia 50/2011 – Projeto 3) e ao CNPq.

Muito obrigada a todos!

Resumo

Neste trabalho uma liga do tipo Maraging-400 com composição química Fe-13Ni-15Co10Mo-0,2Ti foi preparada por fusão em forno a arco, seguido por um tratamento térmico a alta temperatura para a solubilização. Além disso, as ligas foram submetidas a tratamentos de envelhecimento nas temperaturas de 480, 580 e 650°C por 3, 6 e 12 horas. As amostras produzidas foram caracterizadas por Difractometria de raios X (refinamento Rietveld), espectroscopia Mössbauer, microscopia óptica, ensaios de microdureza Vickers e técnicas de magnetização. Os resultados revelaram que os tratamentos de envelhecimento induziram um rearranjo atômico na fase martensita, envolvendo uma mudança na composição e nos parâmetros de rede, reversão da austenita e, para algumas condições de envelhecimento, a formação do composto intermetálico Fe₃Mo₂ (fase μ). As quantidades de fases revertida e precipitadas mostraram-se dependentes do tempo e da temperatura de envelhecimento. A distorção tetragonal na simetria cúbica, geralmente apresentada pela martensita em aços Maraging solubilizados, não foi eliminada após os tratamentos de envelhecimento. A amostra solubilizada revelou comportamento típico de um ferromagneto macio, endurecendo de acordo com a condição de envelhecimento empregada. Para cada amostra, a indução residual e o campo coercivo aumentaram monotonicamente com o campo aplicado máximo na *minor loop*, e ambas as variações apresentaram formas bastante semelhantes.

Abstract

In this work, a Maraging-400 alloy with chemical composition Fe-13Ni-15Co-10Mo-0.2Ti was prepared by arc melting iron with the alloy elements followed by a high temperature solution heat treatment. Furthermore, the alloys were subject to aging treatments at 480, 580, and 650°C for 3, 6, and 12 h. The samples were characterized by X-ray diffraction (Rietveld refinement), Mössbauer spectroscopy, optical microscopy, Vickers microhardness tests, and magnetization techniques. The results revealed that the aging treatments induced atomic rearrangement in the martensite phase, which involves a change in composition and lattice parameters, reversion of austenite, and for some aging conditions, the formation of the Fe₃Mo₂ intermetallic compound (μ phase). The amounts of reverted austenite and precipitated phases were dependent on aging time and temperature. The tetragonal distortion from the cubic symmetry, usually presented by martensite in solution-annealed Maraging steels, was not eliminated after the aging treatments. The solubilized sample revealed behavior of a soft ferromagnet, which was hardened magnetically and mechanically according to the applied aging conditions. For every sample, the residual induction and coercive fields increased monotonically with the maximum applied field of the minor loop, and both variations presented very similar shapes.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Esquema de classificação de aços	18
Figura 2.2: Tendência do estado final dos principais elementos de liga quando em aços.....	19
Figura 2.3: Efeito do molibdênio e do cobalto na dureza da liga Fe-Ni martensítica. Solubilizada e envelhecida.....	22
Figura 2.4: Evolução do preço do cobalto no final da década de 70 e início da década de 80....	24
Figura 2.5: Propriedades mecânicas das classes de aços Maraging-200, 250, 300, 350 e 400..	25
Figura 2.6: Diagramas de fase do sistema ferro-níquel: (a) metaestável e (b) de equilíbrio.....	26
Figura 2.7: Representação esquemática da correspondência entre as redes CFC e TCC.....	27
Figura 2.8: Representação esquemática das curvas TTT correspondentes ao início das transformações de várias fases no aço Maraging-350.....	31
Figura 2.9: Difratogramas de amostras de aço Maraging-250 envelhecidas a 580°C por diferentes tempos.....	35
Figura 2.10: Difratogramas de amostras de aço Maraging-300 envelhecidas a 510°C por 24 h, 560°C/1h, 600°C/1h e 650°C por 15 min.....	36
Figura 2.11: Quantificação da austenita em função da temperatura de envelhecimento de amostras de aço Maraging-300.....	36
Figura 2.12: Difratogramas mostrando a estrutura do material totalmente martensítica, do material bruto de fusão (a) e solubilizado (b) de amostras de aço Maraging-400	37
Figura 2.13: Difratogramas das amostras de aço Maraging-400 envelhecidas às temperaturas: (a) 500°C por 24 horas, (b) 550°C por 1 hora (c) 550°C 24 horas e (d) 600°C 24 horas.....	38
Figura 2.14: Difratogramas refinados para as amostras de aço Maraging-350 envelhecidas, 480°C/12 h (a), 580°C/12 h (b) e 650°C/12 h.....	38
Figura 2.15: Razão c/a para fase martensítica, em amostras com tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e tempos de aço Maraging-350.....	39
Figura 2.16: Combinação de resistência/tenacidade nos aços Maraging 18% Ni em comparação com aços carbono convencionais.....	40
Figura 2.17: Dureza versus tempo de envelhecimento para o aço Maraging-300, envelhecido a (a) 440, 480, 510 e 560°C (b) e 560, 600 e 650°C (b).....	41
Figura 2.18: Medidas de dureza em um aço Maraging-350 para diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico.....	42
Figura 2.19: Dureza versus tempo de envelhecimento para amostras de aço Maraging-350.....	43
Figura 2.20: Endurecimento do aço Maraging-400 variando com temperatura e tempo de envelhecimento.....	44
Figura 2.21: Comparação entre resistência e tenacidade para várias classes de aços Maraging.....	45
Figura 2.22: Efeito da temperatura de solubilização (a) na dureza das amostras de aços Maraging (tabela 2.9) solubilizadas e no (b) pico de dureza após envelhecimento a 500°C.....	46

Figura 2.23: Curva de histerese para amostras de aço Maraging (a) T-250 e (b) U-300, nas condições como recebidas e tratadas termicamente.....	48
Figura 2.24: Dureza e campo coercivo em função das temperaturas de envelhecimento e envelhecimento duplo para aços Maraging de grau (a) 250, (b) 300 e (c) 350.....	48
Figura 2.25: Percentual de austenita em função do campo coercivo para aços Maraging-250, 300 e 350 nas condições (a) envelhecido e (b) duplamente envelhecido.....	49
Figura 2.26: Campo coercivo (a) e magnetização de saturação (b), obtidos em função da temperatura de envelhecimento de amostras de aço Maraging-350.....	50
Figura 2.27: Curva de histerese obtida após envelhecimento a 620°C e laminada a frio.....	51
Figura 2.28: Campo coercivo e magnetização de saturação em função da concentração de níquel, em amostras de aço Maraging envelhecidas por 1 hora: (a) 12% Ni e (b) 18% Ni.....	52
Figura 2.29: Força coerciva em função da concentração de níquel em amostras de aço Maraging.....	53
Figura 2.30: (a) Magnetização de saturação e (b) força coerciva em função da temperatura de envelhecimento para o aço Maraging-300.....	54
Figura 2.31: Razão de quadratura versus temperatura de envelhecimento (a) aço Maraging 300, (b) aço Maraging-350.....	54
Figura 2.32: (a) Força coerciva e (b) magnetização de saturação, em função da temperatura de envelhecimento para amostras de aço Maraging-350.....	55
Figura 2.33: Quadratura magnética das amostras (a) Maraging-350, (b) Maraging-300, em função da temperatura de envelhecimento.....	56
Figura 2.34: Indução magnética vs. campo magnético aplicado, para o aço Maraging-350.....	57
Figura 2.35: Campo coercivo (a) e magnetização de saturação (b) vs. campo magnético aplicado, para amostras magaging-350.....	57
Figura 2.36: Espectros Mössbauer do aço Maraging-350 submetido aos tratamentos térmicos de solubilização (a) e envelhecimento a 500°C por (b) 2, (c) 5, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 minutos.....	59
Figura 2.37: Áreas (a) e campos magnéticos hiperfinos (b) dos subspectros 1 e 2, para o aço Maraging-350 envelhecido a 500°C.....	60
Figura 2.38: Espectros Espectros Mössbauer do aço Maraging-350 submetidos aos tratamentos térmicos de solubilização (a) e envelhecimento: 500°C por (b) 2, (c) 5, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 minutos, e 480°C (b) 15, (c) 30 minutos, (d) 1, (e) 2 e (f) 4 horas.....	61
Figura 2.39: Distribuição de campo hiperfino para o aço Maraging-350 envelhecido a 500°C, por diferentes tempos: (a) solubilizada, (b) 2, (c) 5, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 minutos.....	62
Figura 2.40: Campo hiperfino médio para amostras envelhecidas a 500 (a) e 430°C (b), variando de acordo com o tempo de envelhecimento.....	63
Figura 2.41: Espectro Mössbauer para o aço Maraging-350 solubilizado.....	64
Figura 2.42: Espectros Mössbauer para amostras Maraging-350 envelhecidas a (a) 480°C / 12h, (b) 580°C / 12 h, (c) 650°C / 3 h e (d) 650°C / 12h.....	65
Figura 2.43: Campo hiperfino médio variando com o tempo de envelhecimento para várias temperaturas.....	66

Figura 2.44: Espectros Mössbauer da liga Fe-19Co-14Mo-10Ni tratada termicamente a 500°C para diferentes tempos: (a) amostra solubilizada, (b) 2, (c) 5, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 minutos.....	67
Figura 2.45: Mudanças nas áreas (a) e no campo magnético hiperfino (b) dos subespectros 1 e 2 para a liga Fe-19Co-14Mo-10Ni envelhecida a 500°C.....	68
Figura 2.46: Espectros Mössbauer da liga Fe-19Co-14Mo-10Ni submetida aos tratamentos térmicos de solubilização (a) e envelhecimento: 500°C por (b) 2, (c) 5, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 minutos.....	69
Figura 2.47: Distribuição de campo magnético hiperfino para a liga Fe-19Co-14Mo-10Ni envelhecida a 500°C, para diferentes tempos de envelhecimento: (a) solubilizada, (b) 2, (c) 5, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 minutos.....	70
Figura 2.48: Mudança de campo hiperfino médio, variando com o tempo de envelhecimento, para a liga Fe-19Co-14Mo-10Ni.....	70
Figura 3.1: Representação do forno a arco utilizado na preparação das amostras.....	72
Figura 3.2: Forno tubular utilizado nos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, com atmosfera de argônio.....	73
Figura 3.3: Lixadeira mecânica utilizada para o ajuste de espessura das amostras.....	74
Figura 3.4: Difratômetro de raios X utilizado na análise estrutural	76
Figura 3.5: Espectrômetro Mössbauer com fonte de ⁵⁷ Fe.....	77
Figura 3.6: Microscópio Óptico.....	79
Figura 3.7: Microdurômetro utilizado nas medidas de microdureza Vickers.....	80
Figura 3.8: Magnetômetro de amostra vibrante utilizado nas medidas de magnetização.....	81
Figura 4.1: Difratogramas e refinamentos Rietveld para as ligas Maraging-400 solubilizada a 1050°C (a) e tratadas termicamente a 480°C por 3 (b), 6 (c) e 12 horas (d) e 580°C por 3 (e), 6 (f) e 12 horas (g), e 650°C por 3 (h), 6 (i), 12 horas (j).....	82
Figura 4.2: (a) Parâmetros de rede a e (b) c, da fase martensítica em função do tempo e da temperatura de envelhecimento para o aço Maraging-400.....	91
Figura 4.3: A relação c/a versus tempo de envelhecimento, para a fase martensita, em amostras de aço Maraging-400 envelhecidas a diferentes temperaturas.....	92
Figura 4.4: Fração de austenita em função do tempo e da temperatura de tratamento térmico para amostras de aço Maraging-400.....	92
Figura 4.5: Espectroscopia Mössbauer para as ligas Maraging-400 solubilizada a 1050°C (a), e tratadas termicamente a 480°C por 3 (b), 6 (c) e 12 horas (d), 580°C por 3 (e), 6 (f) e 12 horas (g), e 650°C por 3 (h), 6 (i) e 12 horas (j).....	93
Figura 4.6: Campo magnético hiperfino médio variando com o tempo de envelhecimento, para diferentes temperaturas em amostras de aço Maraging-400.....	103
Figura 4.7: Área subespectral Mössbauer para a fase austenítica em função do tempo de envelhecimento, para diferentes temperaturas, em amostras de aço Maraging-400.....	106
Figura 4.8: Microscopia óptica obtida da amostra solubilizada a 1050°C por 1 hora, (a) microestrutura martensítica, aumento de 100X, e (b) contorno de grão, 100x.....	108
Figura 4.9: Microscopia óptica obtida da amostra envelhecida a 480°C por 3 horas (a) microestrutura martensítica, aumento de 100x, e (b) contorno de grão, aumento 100x.....	108

Figura 4.10: Microscopia óptica obtida da amostra envelhecida a 580°C por 3 horas (a) microestrutura martensítica, aumento de 100x, e (b) contorno de grão, aumento 100x.....	108
Figura 4.11: Microscopia óptica obtida da amostra envelhecida a 650°C por 12 horas (a) microestrutura martensítica, aumento de 100x, (b) 500x.....	109
Figura 4.12: Microdureza Vickers, para aços Maraging de grau 350 e 400 de acordo com a temperatura de tratamento térmico.....	111
Figura 4.13: Curva de indução magnética vs. campo magnético aplicado (histerese menor) para a liga Maraging-400 solubilizada; $H_{m\acute{a}x} = 140$ Oe. Inserção: área histerese menor vs. $H_{m\acute{a}x}$	112
Figura 4.14: Campo coercivo e indução residual vs. $H_{m\acute{a}x}$, para a amostra Maraging-400 solubilizada.....	113
Figura 4.15: Histereses menores de amostras de aço Maraging-400 envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos	114
Figura 4.16: Área da histerese menor em função de $H_{m\acute{a}x}$, para amostras de aço Maraging-400 envelhecidas a 480 (a), 580 (b) e 650°C (c).....	115
Figura 4.17: Indução residual em função de $H_{m\acute{a}x}$, para amostras de aço Maraging-400 envelhecidas a 480 (a), 580 (b) e 650°C (c).....	117
Figura 4.18: Campo coercivo em função de $H_{m\acute{a}x}$, para amostras de aço Maraging-400 envelhecidas a 480 (a), 580 (b) e 650°C (c).....	118

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Composições Químicas de Aços Maraging 20 e 25Ni.....	21
Tabela 2.2: Composição química dos aços Maraging (% em massa)	23
Tabela 2.3: Composição química nominal dos aços Maraging sem cobalto.....	24
Tabela 2.4: Precipitados e fases intermetálicas formadas durante o tratamento térmico de envelhecimento em aço Maraging-350.....	31
Tabela 2.5: Composição química da austenita revertida (wt%) no aço Maraging-350.....	33
Tabela 2.6: % de austenita revertida em função da temperatura e do tempo de envelhecimento para um aço Maraging-350.....	34
Tabela 2.7: % de austenita revertida em função da temperatura e do tempo de envelhecimento para um aço Maraging-400.....	34
Tabela 2.8: Propriedades mecânicas típicas do aço Maraging 18%Ni.....	40
Tabela 2.9: Composição química do aço estudado por Kawabi <i>et al.</i>	46
Tabela 2.10: Composições das ligas investigadas por Ahmed.....	52
Tabela 3.1: Precursores utilizados na preparação da liga tipo Maraging-400.....	71
Tabela 4.1: Parâmetros de rede das fases identificadas nas amostras solubilizada e tratadas termicamente. α' = martensita; γ = austenita; μ = Fe_3Mo_2	88
Tabela 4.2: Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para amostras de aço Maraging-400 solubilizadas e envelhecidas.....	99
Tabela 4.3: Microdureza Vickers das ligas Maraging-400, solubilizada e envelhecidas a diferentes condições.....	110

Sumário

Resumo	4
Capítulo 1 - Introdução	13
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica.....	17
2.1 Aços.....	17
2.2 Desenvolvimento, Composição e Classificação dos Aços Maraging	20
2.3 Aços Maraging: Propriedades Termodinâmicas, Processamento e Transformações de Fase.....	25
2.4 Caracterizações Cristalográficas.....	34
2.5 Propriedades Mecânicas	39
2.6 Caracterizações Magnéticas	47
2.7 Caracterizações Hiperfinas	58
Capítulo 3 - Descrição Experimental	71
3.1 Preparação das Amostras	71
3.2 Técnicas de Caracterização	75
Capítulo 4 - Resultados e Discussões	82
4.1 Difração de raios X e Refinamento Rietveld.....	82
4.2 Espectroscopia Mössbauer	93
4.3 Microscopia Óptica	107
4.4 Microdureza Vickers	109
4.5 Magnetização.....	111
Capítulo 5 - Conclusões	120
Referências.....	126

Capítulo 1 - Introdução

Os aços Maraging - cujo nome é resultante da combinação de dois termos em inglês: MARtensite e AGING, significando martensita “envelhecida” - foram desenvolvidos na década de 60 e fazem parte de uma família de aços de altíssima resistência mecânica. Estes aços possuem baixíssimo teor de carbono em sua composição e apresentam características particulares de alta importância tecnológica, como boa soldabilidade, inexistência de distorções durante o tratamento térmico de envelhecimento e uma atrativa combinação de resistência mecânica e tenacidade [1]. Por estas razões, são geralmente utilizados em áreas estratégicas como a indústria aeronáutica e militar, onde são empregados em componentes cruciais nos reatores nucleares e ultracentrífugas de enriquecimento de urânio [2]. Nesta última aplicação, o aço compõe a carcaça dos rotores dos motores de histerese, essenciais em seus rotores de altíssima velocidade, onde é extremamente importante a combinação da alta resistência mecânica com as propriedades de *soft*-magnetismo [3].

Verifica-se uma interdependência entre as propriedades magnéticas (p. ex., campo coercivo, saturação magnética, indução residual, magnetização por relaxamento, susceptibilidade magnética e máxima permeabilidade magnética) e as propriedades mecânicas destes aços (dureza, tenacidade, entre outras), que são determinadas pelas condições do tratamento térmico de “envelhecimento” [4].

Entre as classes de aços Maraging (250, 300, 350), o Maraging-400 é o que apresenta o maior teor de cobalto e se destaca por apresentar maior resistência mecânica [5]. Normalmente, dois tipos de tratamentos térmicos são

aplicados nestes aços com o intuito de endurecer, melhorando suas propriedades mecânicas e/ou magnéticas:

- 1) Solubilização, que tem como objetivo levar todos os elementos de liga acima da temperatura de transformação da martensita para austenita, colocando-os em solução sólida; para as ligas Maraging-400, este tratamento geralmente é realizado na temperatura de 1050 °C pelo tempo de 1 hora;
- 2) Envelhecimento, realizado com o objetivo de aumentar a dureza e para que o aço atinja um limite de resistência elevado por meio de um mecanismo de endurecimento por precipitação de intermetálicos na matriz martensítica. Geralmente é realizado na faixa de temperaturas de 450 - 650°C, utilizando tempos de tratamento que variam em até 24 horas [5]. Nos aços Maraging de grau 400, o maior teor de cobalto e molibdênio fazem toda a diferença em relação ao estado de envelhecimento final.

Apesar das excelentes características do aço Maraging grau 400, verificou-se que este aço não foi previamente analisado cristalograficamente por meio de difração de raios X e refinamento Rietveld ou caracterizado magneticamente por qualquer técnica, sendo que o foco dos estudos reportados na literatura está em suas propriedades mecânicas [6, 7]. Desta forma, analisar outras propriedades deste material e compará-lo com o resto da família de aços Maraging ainda é um problema aberto.

Por estas razões, realizou-se uma investigação com o objetivo de caracterizar a estrutura cristalina com maior acuidade e, pela primeira vez, as propriedades magnéticas de uma liga tipo aço Maraging-400 de composição química 13Ni15Co10Mo0,2Ti, solubilizada e envelhecida em condições típicas.

Recentemente, reportou-se que o aço solubilizado martensítico de grau 400 [8, 9], assim como o aço Maraging-350, possui uma estrutura cristalina tetragonal e é ferromagnético. No entanto, algumas ligas Maraging-400 envelhecidas revelaram diferentes dinâmicas de transformação de fase e precipitação durante o envelhecimento, quando comparadas com os aços Maraging-350 envelhecidos. Neste sentido, esta tese apresenta os resultados de uma pesquisa que traz contribuições relevantes para o desenvolvimento dos aços Maraging de grau 400 submetidos a diferentes tratamentos térmicos.

Este estudo foi realizado com a utilização das seguintes técnicas de caracterização: (i) difratometria de raios X, através da qual foi possível caracterizar estruturalmente amostras de aços Maraging-400, utilizando o método de refinamento Rietveld, (ii) espectroscopia Mössbauer, para o estudo das propriedades hiperfinas do ^{57}Fe , (iii) microscopia óptica, (iv) microdureza Vickers e, por fim, (v) medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado.

Deste modo, este trabalho teve como objetivos principais:

- Produzir uma liga solubilizada do tipo Maraging-400, utilizando metais com alto nível de pureza;
- Envelhecer a liga sob diferentes condições de tratamento térmico;
- Caracterizar as amostras produzidas quanto à estrutura cristalina, por meio do refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X;
- Determinar os parâmetros hiperfinos, via espectroscopia Mössbauer, das fases eventualmente existentes nas ligas solubilizada e envelhecidas;
- Medir e analisar as propriedades magnéticas das amostras preparadas;
- Estudar a microestrutura das mesmas por meio da microscopia óptica;
- Fazer medidas de dureza;

- Apresentar algumas comparações entre os resultados obtidos para a liga estudada e os obtidos para os aços Maraging-350, ambos envelhecidos nas mesmas condições.
- Correlacionar as propriedades estruturais, hiperfinas, magnéticas, microestruturais e mecânicas do aço Maraging-400 produzido, quando submetido a diferentes condições de tratamentos térmicos.

Além dos aspectos introdutórios, primeiro capítulo, o presente trabalho foi estruturado em mais quatro capítulos.

O capítulo dois, Revisão Bibliográfica, apresenta uma breve revisão sobre a descoberta e o desenvolvimento dos aços Maraging e, também, são apresentados resultados reportados anteriormente na literatura sobre a estrutura cristalina, magnetismo, propriedades hiperfinas, microestrutura e propriedades mecânicas desses aços.

A descrição dos procedimentos experimentais utilizados na fabricação da liga e as técnicas de caracterização empregadas neste estudo são apresentados no capítulo três.

No capítulo quatro, Resultados e Discussões, são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos na caracterização das amostras do aço Maraging-400 e, para isso, o capítulo foi dividido em cinco seções: a primeira contém os difratogramas de raios X e os respectivos refinamentos Rietveld, seguido das medidas de espectroscopia Mössbauer realizadas no ^{57}Fe , da técnica de magnetização, medidas de microdureza Vickers e, por fim, análise da microscopia óptica.

No último capítulo, o quinto, são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1 Aços

Os aços podem ser classificados de acordo com sua composição química, microestrutura, propriedades mecânicas ou características de fabricação, entre outros, e suas principais propriedades podem ser modificadas a partir de simples variações na sua composição ou de mudanças nos processamentos térmico e mecânico.

De acordo com a microestrutura, os aços podem ser classificados como perlíticos, martensíticos, austeníticos, ferríticos [10]; com base na composição química, eles podem ser divididos em duas categorias principais: aços-carbono e aços-liga [11]. A figura 2.1 mostra uma classificação geral dos tipos de aços disponíveis atualmente.

Os aços carbono representam em torno de 90% dos aços produzidos mundialmente. Chaverini [10] define aço-carbono como uma liga metálica constituída basicamente de ferro e carbono, em que a concentração deste último varia entre 0,008% e 2,11%. Esta classe de aços se divide de acordo com o teor de carbono na liga, sendo que os que exibem $C > 0,5\%$ são chamados de aços de alto-carbono, de 0,2% até 0,49, de médio-carbono e, por fim, de baixo-carbono, os aços com teores entre 0,05% e 0,19%. No entanto, mesmo os aços-carbono geralmente contêm, além de ferro e carbono, outros elementos de liga secundários resultantes dos processos de fabricação e, por este motivo, não são classificados como ligas binárias.

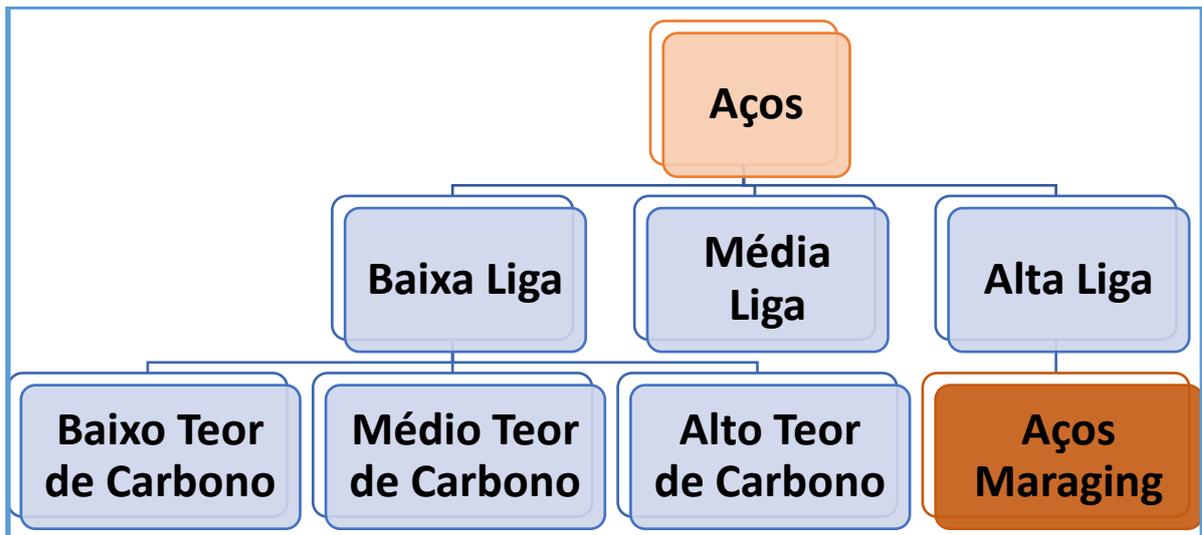


Figura 2.1: Esquema de classificação de aços (adaptado da referência [12]).

Apesar do fato de os aços-carbono constituírem, ainda hoje, a liga mais importante para a engenharia, a necessidade de criar novos aços com outras combinações de propriedades deu origem aos aços-liga, os quais apresentam adições intencionais dos chamados elementos de liga (como, por exemplo, Al, Cu, Cr, Ni, Nb e Ti) em proporções significativas, suficientes para a obtenção de propriedades específicas, como por exemplo:

- Aumento da resistência mecânica e a dureza;
- Diminuição da quantidade de aço necessário para uma determinada aplicação;
- Aumento das resistências à corrosão, ao calor e ao desgaste;
- Estabilidade em condições de baixa e alta temperatura;
- Melhoria da usinabilidade;
- Uniformidade estrutural em grandes peças;
- Controle do tamanho de grão;
- Incremento das propriedades elétricas e magnéticas.

De acordo com os teores dos elementos de ligas adicionados, estes materiais podem ser classificados como: aços de baixa-liga (com teores menores que 5%), média (teores entre 5 e 10%) e aços de alta-liga (com teores superiores a 10%). A figura 2.2 dá uma noção geral da tendência do estado final de cada elemento de liga quando utilizados em aços.

ELEMENTOS DE LIGA EM AÇOS			
Dissolvidos na Matriz ←	Elemento	Na forma de Carbonetos →	Também aparecem como:
	Níquel		NiAl ₃
	Silício		-
	Alumínio		Nitretos
	Manganês		Inclusões MnS
	Cromo		-
	Tungstênio		-
	Molibdênio		-
	Vanádio		Nitretos
	Titânio		Nitretos
	Nióbio		-
Sol. 0,3% máx.	Cobre		Glóbulos (> 0,3%)

Figura 2.2: Tendência do estado final dos principais elementos de liga quando em aços (adaptado da referência [11]).

De modo geral, com até 5% de elementos de liga, os princípios fundamentais de processamento termomecânico para a fabricação do aço permanecem similares aos do aço-carbono; entretanto, teores de liga mais elevados implicam em uma alteração mais profunda da natureza do material, e os processos necessários se tornam mais complexos e dispendiosos. Este fato, somado ao custo adicional dos elementos de liga, aumentam em muito o custo final desta classe de aços.

Deste modo, por serem estes aços Maraging, uma família de materiais que englobam diferentes tipos, com as mais diversas propriedades, são muito utilizados para aplicações onde exige-se um desempenho superior ou muitas vezes únicos e, por esta razão, podem ser encontrados em todas as áreas com intensa atividade tecnológica, desde as mais básicas, como a indústria automobilística e de atividade petrolífera, até as mais complexas e sofisticadas como a aeronáutica, energia e propulsão nucleares. Para estas últimas aplicações e, por serem considerados estratégicos, os aços de ultra-alta resistência, denominados aços Maraging, têm sido extensivamente estudados.

2.2 Desenvolvimento, Composição e Classificação dos Aços Maraging

Com o florescer da indústria aeroespacial, houve uma demanda por aços capazes de suportar cargas extremamente elevadas, em condições ambientais agressivas, e esta necessidade por materiais com melhor desempenho levou ao desenvolvimento, na década de 60, dos aços Maraging.

Os aços Maraging constituem uma classe de aços de ultra-alta-resistência mecânica e são obtidos a partir de um mecanismo de endurecimento por precipitação de compostos intermediários na matriz martensítica. Caracterizam-se por apresentarem baixíssimo teor de carbono e alta concentração de elementos de liga, sendo os principais: níquel, cobalto, molibdênio, titânio e, às vezes, alumínio ou cromo. As principais características desses aços são: resistência mecânica elevada, conformabilidade, soldabilidade, estabilidade dimensional e usinagem. Por isso, nos últimos anos tem-se dado atenção especial ao desenvolvimento desses aços devido à necessidade do uso em aplicações especiais que exijam performance superior.

O custo final desses aços é relativamente alto e, por esse motivo, sua aplicação tem sido direcionada especialmente para setores estratégicos, como a indústria aeronáutica e aeroespacial. São particularmente empregados na fabricação de matrizes, foguetes espaciais, ferramentas e equipamentos militares como os mísseis, além de aplicações na área nuclear, em que é um componente crítico de reatores nucleares e centrífugas de enriquecimento de combustível [2].

Bieber C. G. [13], da *Internation Nickel Company*, no final da década de 60, foi o pioneiro no desenvolvimento desta classe de aços. Inicialmente foram produzidos dois tipos, chamados de 20 e 25% de níquel, cujas composições químicas estão listadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Composições químicas de aços Maraging 20 e 25Ni (% em massa) [13].

	Fe	Ni	Ti	Al	Nd
20% Ni	Bal.	20	1,7	0,2	0,4
25% Ni	Bal.	25	1,6	0,2	0,4

Os resultados desta primeira pesquisa mostraram que a liga com 25% Ni permanece austenítica após tratamento de solubilização, ou seja, a temperatura de início da transformação martensítica (M_i) se encontra abaixo da temperatura ambiente, o que se deve ao alto teor de níquel. Neste caso, a austenita pode ser transformada em martensita por dois métodos: no primeiro realiza-se um tratamento térmico na faixa de 700°C denominado *ausaging* [14], onde acontece a precipitação de compostos intermetálicos ricos em níquel na austenita, empobrecendo a matriz e levando a um aumento na temperatura de M_i em cerca de 70°C. O segundo método consiste na deformação a frio da austenita metaestável em até 25% de redução, o que faz com que o início da transformação martensítica ocorra em uma temperatura M_d por deformação.

A liga composta por 20% de níquel apresenta uma temperatura M_i de aproximadamente 200°C, o que possibilita, em temperatura ambiente, a completa transformação na martensita após a solubilização. No entanto, essas ligas apresentam baixa tenacidade a fratura, após atingirem altos níveis de dureza [15].

Decker, Eash e Goldman [1] descobriram que o endurecimento obtido para o sistema martensítico Fe-Ni, com adição de cobalto + molibdênio, era muito eficaz (figura 2.3) [1].

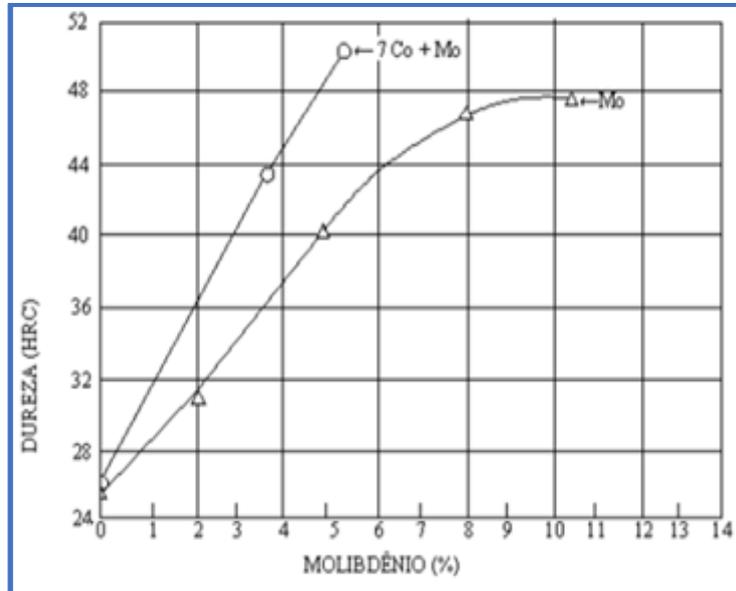


Figura 2.3: Efeito do molibdênio e do cobalto na dureza da liga Fe-Ni martensítica. Solubilizada e envelhecida (adaptado da referência [1]).

A partir deste estudo, foi desenvolvida uma série de ligas, nas quais o percentual de níquel foi mantido fixo em 18%, enquanto houve variações nas quantidades de Co e Mo, adicionando-se ainda pequenas quantidades de titânio, como elemento endurecedor suplementar [1]. Estas ligas foram divididas de acordo com os limites de resistência (em ksi) em 200, 250, 300, 350, cuja composição está descrita na tabela 2.2 [15].

O aço Maraging-350 foi desenvolvido posteriormente e, em sua composição, a quantidade de molibdênio é inferior e os elementos cobalto e titânio são encontrados em concentrações maiores, quando comparados aos aços com limites de resistência 200, 250 e 300.

Tabela 2.2: Composição química dos aços Maraging (% em massa) (adaptado da referência [15]).

Elementos de Liga

Classe	Ni	Co	Mo	Ti	Al
200	17 - 19	8,0 – 9,0	3,0 – 3,5	0,15 – 0,25	0,05 – 0,15
250	17 – 19	7,0 – 8,5	4,6 – 5,2	0,5 – 0,8	0,05 – 0,15
300	17 – 19	8,5 – 9,5	4,6 – 5,2	0,5 – 0,8	0,05 – 0,15
350	17,5 – 18,5	12,0 – 12,5	3,8 – 4,6	1,4 -1,7	0,10 – 0,15
400	12,9 – 13,2	15,0	10 – 10,4	0,2 – 0,4	-

No fim da década de 70 e início de 80, houve uma grande queda na disponibilidade do cobalto e, conseqüentemente, uma alta considerável no seu preço, mostrada na figura 2.4, o que levou à necessidade do desenvolvimento de uma nova família de aços Maraging com teor reduzido de cobalto, ou mesmo que não contivesse este elemento em sua composição química.

Nesta classe de aços, o titânio é utilizado como um dos principais elementos endurecedores, objetivando a obtenção de uma estrutura totalmente martensítica com limites de resistência compatíveis com os aços Maraging com cobalto. Na tabela 2.3 estão as composições químicas destes aços. Com a redução do teor de cobalto e, conseqüentemente, do custo de aços Maraging, tornou-se possível a sua aplicação em áreas como indústria automobilística e para a fabricação de peças mais resistentes, entre outros [16].

O desenvolvimento de aços Maraging com teor de níquel reduzido, 13Ni-15Co-10Mo-0,2Ti (designado 13% Ni grau 400), surgiu visando atender demandas onde era necessário atingir limites de resistência mecânica superiores aos com 18% Ni. Este aço teve o auge da sua pesquisa nas décadas de 70 e 80. Mihalisin, J.R. e Bieber, C.G. [17] foram os criadores dessa classe, onde a porcentagem de níquel é menor quando comparado aos aços Maraging 18% Ni e, ao mesmo tempo, os teores de cobalto e molibdênio aumentam

acentuadamente, aumentando a resistência, e o de titânio diminui, promovendo certa recuperação da tenacidade (tabela 2.2).

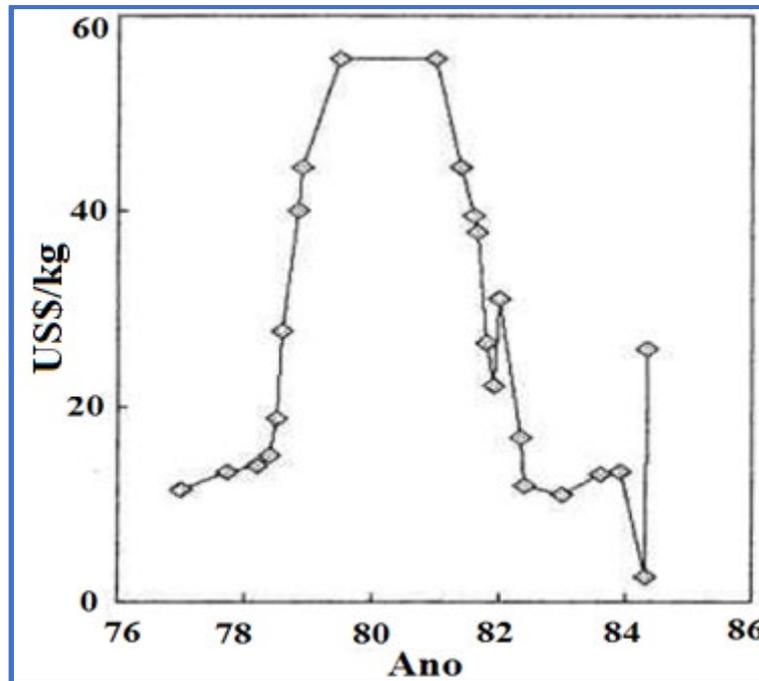


Figura 2.4: Evolução do preço do cobalto no final da década de 70 e início da década de 80 [16].

Tabela 2.3: Composição química nominal dos aços Maraging sem cobalto (% em massa) [16].

Elementos de Liga

Classe	Ni (%)	Co (%)	Mo (%)	Ti (%)	Al (%)
200	18,5	-	3,0	0,70	0,10
250	18,5	-	3,0	1,40	0,10
300	18,5	-	4,0	1,85	0,0

A figura 2.5 representa algumas propriedades mecânicas, de acordo com a classe do aço Maraging. Como pode-se observar, além de atingir uma resistência superior, o aço de grau 400 apresenta uma tenacidade à fratura maior do que os 18% Ni (350).

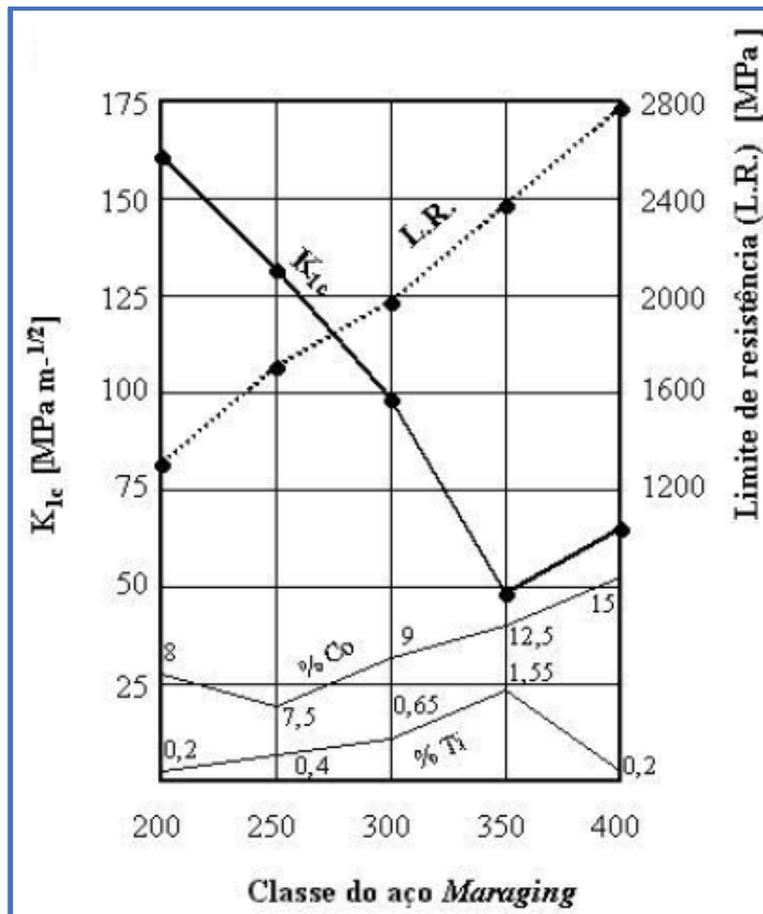


Figura 2.5: Propriedades mecânicas das classes de aços Maraging-200, 250, 300, 350 e 400 [15].

2.3 Aços Maraging: Propriedades Termodinâmicas, Processamento e Transformações de Fase

Como visto anteriormente, o estudo dos aços Maraging pode ser baseado considerando o sistema binário Fe-Ni e, desta forma, é possível estudar as transformações de fase com o auxílio dos diagramas Fe-Ni. Para isso, dois diagramas podem ser considerados: metaestável e o de equilíbrio.

O primeiro, diagrama metaestável (figura 2.6a), mostra as temperaturas de início e término da transformação martensítica em função do teor de níquel e o comportamento típico dos aços Maraging durante o resfriamento, após o tratamento de solubilização, em que não ocorre transformação de fase até a temperatura M_i . Nesta temperatura se inicia a formação de martensita, a partir

da austenita. O diagrama indica, ainda, que a transformação da fase austenita para a martensita acontece pelo mecanismo de resfriamento e a reversão (ou seja, da martensita para austenita) acontece no aquecimento. Ainda de acordo com o diagrama, o aumento do teor de níquel diminui a temperatura de início da transformação martensítica (M_i).

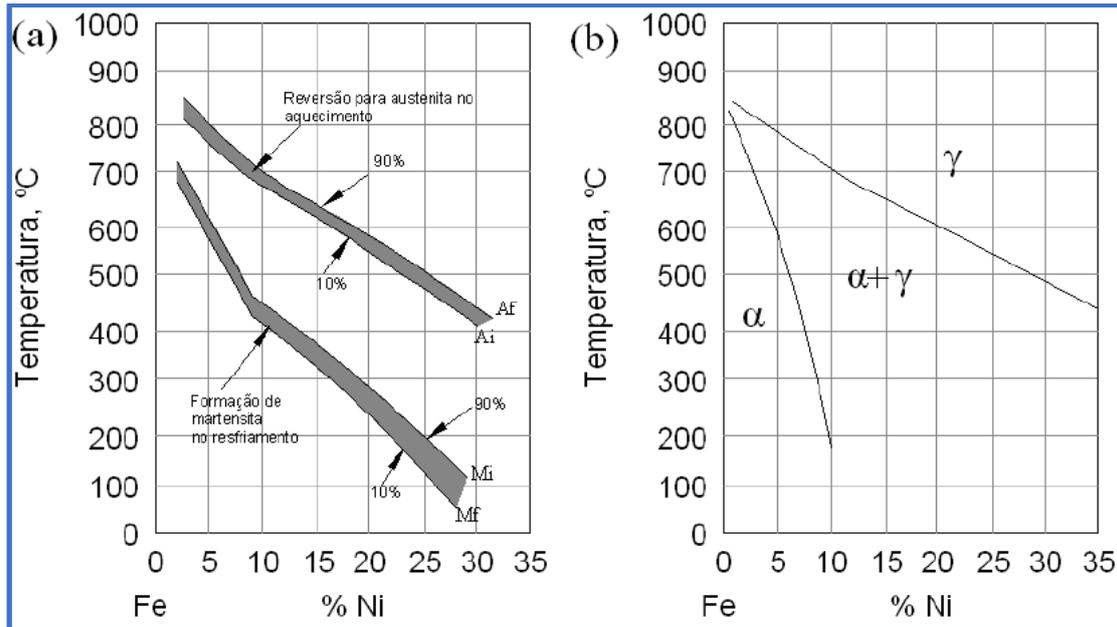


Figura 2.6: Diagramas de fase do sistema ferro-níquel: (a) metaestável e (b) de equilíbrio [14].

A figura 2.6b representa o diagrama de equilíbrio, onde teores mais elevados de níquel nas temperaturas mais baixas indicam a presença das fases de equilíbrio austenita e martensita [14, 15].

Edgard C. Bain [18], em 1924, propôs um mecanismo pelo qual a austenita se transformaria em martensita, com um mínimo de movimentação atômica. Neste mecanismo, a malha de Bravais cúbica de fase centrada (CFC), da fase austenítica, se transforma em cúbica de corpo centrado (CCC) correspondente a fase martensítica [19], por um mecanismo descrito como cisalhamento brusco. No entanto, quando existem elementos intersticiais acima do limite de solubilidade da fase CCC, a nova estrutura sofre uma distorção

tetragonal de corpo centrado (TCC). A figura 2.7 ilustra um esquema correspondentes a fase austenítica (CFC) e fase martensítica (TCC).

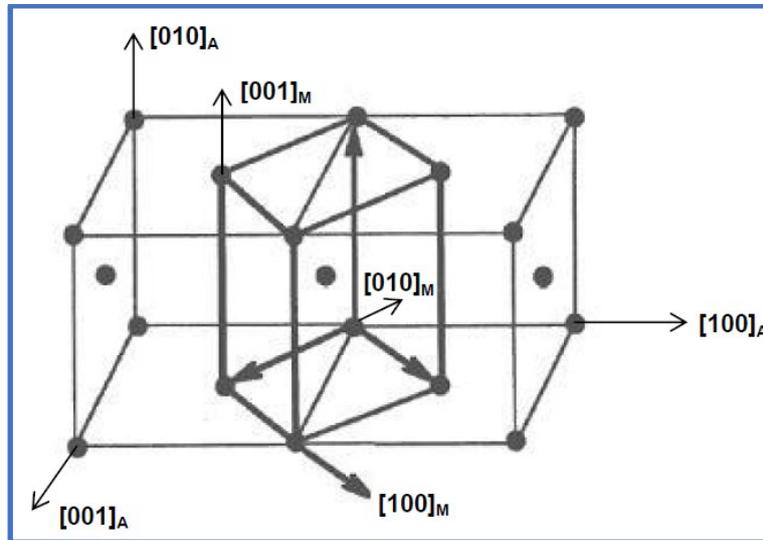


Figura 2.7: Representação esquemática da correspondência entre as redes CFC e TCC [20].

Durante o resfriamento, a transformação de fases a partir da austenita cúbica de fase centrada (CFC) para a martensita cúbica de corpo centrado (TCC) é uma transformação estrutural que ocorre por mecanismo adifusional, ou seja, por cisalhamento da rede cristalina e não por difusão [21, 22].

De acordo com Padial [16], a maioria dos aços Maraging são totalmente martensíticos na temperatura ambiente e possuem temperatura de M_i em torno de 200 a 300°C. No entanto, os aços Maraging possuem em sua composição, além de Fe-Ni, elementos como Co, Mo e Ti, os quais contribuem para o mecanismo de endurecimento. De acordo com Schmidt e Rohrbach [5], a presença desses elementos de liga altera, significativamente, a temperatura de M_i , no entanto, não alteram as características de transformação, que são independentes da taxa de resfriamento para os aços Maraging.

Por outro lado, de acordo com Floreen [14], os elementos de liga comumente utilizados na composição dos aços Maraging, assim como as taxas

de resfriamento, alteram significativamente a temperatura de transformação martensítica M_i .

O níquel atua nesses aços reduzindo a temperatura de transformação martensítica M_i , além de proporcionar à matriz boa tenacidade. No entanto, teores mais altos que 18 % Ni tendem a estabilizar a austenita reversa. No tratamento térmico de envelhecimento há uma diminuição da solubilidade de níquel da matriz martensítica (formação Ni_3Ti), implicando numa diminuição da tenacidade neste estado.

Ao contrário do níquel, o cobalto aumenta a temperatura de M_i , o que permite aumentar a concentração de outros elementos de liga (que tendem a abaixar a M_i), permitindo que a transformação martensítica ocorra antes que o material atinja a temperatura ambiente. Quando o cobalto está presente na liga, o endurecimento por envelhecimento inicia-se nas zonas ricas em Mo e atua diminuindo a solubilidade do molibdênio na matriz martensítica, o que favorece o aumento de precipitados com molibdênio [23, 14]. Atuando como endurecedor suplementar, se encontra o titânio; no entanto, este elemento deve ser utilizado em baixas porcentagens, uma vez que o aumento de titânio ocasiona o aparecimento de precipitados $Ti(C, N)$ nos contornos de grãos, o que pode fragilizar o aço Maraging. No final do envelhecimento praticamente todo titânio encontra-se nesses precipitados.

O alumínio, utilizado em pequenas quantidades (até 0,1%) em alguns aços Maraging, atua aumentando a resistência ao impacto. Porém, quantidades superiores diminuem a tenacidade [7].

O controle de elementos de ligas indesejados, isto é, silício, enxofre, manganês e nitrogênio, entre outros, é de extrema importância para se obter boas propriedades de resistência e tenacidade nesses aços.

O tratamento térmico utilizado nos aços Maraging depende da liga estudada. Geralmente são realizados dois tipos de tratamento térmico para endurecer os aços Maraging, como mencionado na introdução deste trabalho. O primeiro, o tratamento de solubilização, é utilizado para preparar a matriz martensítica para o posterior tratamento térmico de envelhecimento. A solubilização é realizada acima da temperatura de transformação de martensita para austenita (A_f), no campo austenítico, permanecendo tempo suficiente para colocar os elementos de liga em solução sólida. Esse tratamento promove um alívio nas tensões residuais causadas, possivelmente pelo processo mecânico. Em seguida, a liga é resfriada até a temperatura ambiente, onde se obtém uma estrutura totalmente martensítica. Geralmente os aços Maraging de grau 200, 250, 300 e 350 são submetidos a tratamento térmico de solubilização a 820°C por 1 hora. Para o aço Maraging 13Ni (400), o qual utiliza concentrações de elementos de liga diferentes dos aços convencionais, existe uma divergência quanto à temperatura e ao tempo de solubilização. Padial [6] estudou o tratamento térmico de solubilização para estes aços e indicou aquele realizado a 1050°C por 1 hora, como o que preserva as melhores propriedades mecânicas. De acordo com Padial [6], nesta condição as ligas se apresentam totalmente martensíticas (CCC), com baixo teor de carbono, em forma de ripas, com dureza de aproximadamente 335 HV, além de serem dúcteis e facilmente usináveis [24, 25].

O tratamento térmico de envelhecimento, realizado após a solubilização das amostras, consiste no reaquecimento da liga na faixa de temperatura de 455 a 510°C por intervalos de tempo de até 12h, onde o tempo e temperatura de tratamento térmico varia de acordo com a série do aço Maraging (isto é, 200, 250, 300, 350 e 400). Durante o tratamento térmico de envelhecimento da martensita ocorre o endurecimento dos aços Maraging em função da precipitação de compostos intermetálicos [22]. Esses precipitados atuam na rede cristalina causando uma distorção, o que impede o movimento de discordâncias e aumenta a resistência do aço.

Tewari *et al.* [26] estudaram a evolução da precipitação de fases para o aço Maraging-350. A tabela 2.4, lista todas as fases formadas durante o envelhecimento, assim como as suas características cristalográficas.

A figura 2.8 apresenta a curva TTT (Tempo, Temperatura e Transformação) e foi sugerida por Tewari *et al.* [26] para baixas e altas temperaturas de envelhecimento. Nos estágios iniciais de envelhecimento, em temperaturas abaixo de 725 K (452°C) há uma distorção romboédrica na martensita (CCC) supersaturada em elementos de liga e, nesta temperatura, ocorre a substituição da fase S metaestável pela fase ω . Para envelhecimentos em temperatura acima de 725 K, segundo Tewari *et al.* [26], a formação do composto intermetálico $Ni_3(Ti, Mo)$ ocorre por um mecanismo de nucleação e crescimento. Outros compostos são formados nestas temperaturas e são atribuídos às fases $Ni_3(Ti, Mo)$, Ni_3Mo , Ni_3Ti , Fe_2Mo e $FeMo$.

Tabela 2.4: Precipitados e fases intermetálicas formadas durante o tratamento térmico de envelhecimento em aço Maraging-350 [26].

Fases	Estequiometria	Estrutura cristalina	Parâmetros de rede	Relações de Orientação
μ	A_7B_6	Romboédrica	$a = 4,751 \text{ \AA}$ $\alpha = 30,38^\circ$	-
ω	A_2B	Hexagonal	$a = 3,9-4,05 \text{ \AA}$ $c = 2,39-2,48 \text{ \AA}$	$(0001)_\omega // \{111\}_\alpha$ $\langle 1120 \rangle_\omega // \langle 110 \rangle_\alpha$
S	A_8B	Hexagonal	$a = 7,04 \text{ \AA}$ $c = 2,48 \text{ \AA}$	-
X	A_3B	Hexagonal	$a = 2,55 \text{ \AA}$ $c = 8,30 \text{ \AA}$	$(0001)_X // \{111\}_\alpha$ $\langle 2110 \rangle_X // \langle 110 \rangle_\alpha$
Fe_2Mo	A_2B	Hexagonal	$a = 4,745 \text{ \AA}$ $c = 7,754 \text{ \AA}$	$(0001)_{Fe_2Mo} // \{110\}_\alpha$ $\langle 2110 \rangle_{Fe_2Mo} // \langle 110 \rangle_\alpha$
$Ni_3(Ti,Mo)$	A_3B	Hexagonal	$a = 5,101 \text{ \AA}$ $c = 8,307 \text{ \AA}$	$(0001)_{Ni_3Ti} // \{001\}_\alpha$ $\langle 2110 \rangle_{Ni_3Ti} // \langle 111 \rangle_\alpha$
Ni_3Mo	A_3B	Ortorrômbica	$a = 5,064 \text{ \AA}$ $b = 4,224 \text{ \AA}$ $c = 4,448 \text{ \AA}$	-

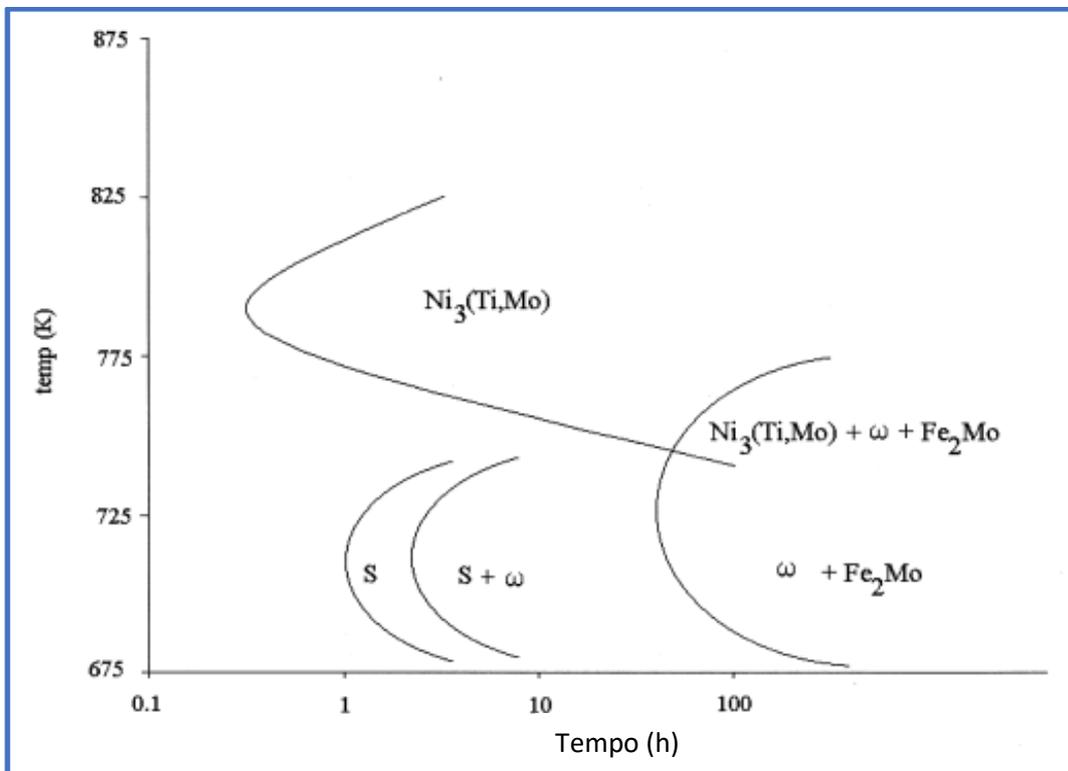


Figura 2.8: Representação esquemática das curvas TTT correspondentes ao início das transformações de várias fases no aço Maraging-350 (adaptado de [26]).

Em geral, o envelhecimento do aço Maraging em temperaturas acima de 500 °C induz à formação da austenita reversa, que acontece por uma reação de decomposição controlada por difusão, onde a matriz martensítica (α_1) se transforma em uma fase martensítica (α_2) cúbica de corpo centrado (CCC), com baixo teor de níquel, mais uma fase austenítica (γ) cúbica de face centrada (CFC), rica em níquel. A reversão a austenita é geralmente atribuída ao aumento do teor de níquel na solução sólida, em função da formação de compostos intermetálicos do tipo Fe-Mo (Fe_7Mo_6 ou Fe_2Mo) a partir da dissolução dos precipitados $\text{Ni}_3(\text{Ti}, - \text{principalmente Mo})$ [27, 28, 24]. A composição química da liga está diretamente ligada a taxa com que ocorre a reversão da austenita e pesquisas indicam que átomos de níquel e molibdênio atuam aumentando a taxa de reversão, enquanto que maiores teores de cobalto e titânio na liga atuam diminuindo.

O trabalho de Li e Yin [27] analisou o aço Maraging-350 envelhecido com temperaturas variando de 430 a 640°C para tempos de tratamentos térmicos prolongados. De acordo com os autores, não houve reversão da austenita nas amostras tratadas a 430°C, mesmo após 64 horas, no entanto após envelhecimento a 500 °C por 8 horas, a austenita revertida em formato de lâminas se formou nos limites de contornos da fase martensítica. Para esta condição de envelhecimento (i.e., 500 °C / 8h), utilizando a técnica de difração de elétrons, foi possível obter um parâmetro de rede para austenita em torno de 3,6 Å.

A tabela 2.5, apresenta a composição química da austenita revertida em um aço Maraging-350 determinada via microanálise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). O teor de níquel encontrado para a

temperatura de 500°C na fase austenítica é duas vezes maior do que o teor médio de níquel do aço, desta forma, é possível relacionar a formação de austenita durante o envelhecimento à segregação de átomos de níquel nos contornos de grão e nos contornos da martensita, onde a austenita revertida foi observada. Quando o aço é resfriado até a temperatura ambiente, a formação martensítica não ocorre nessas regiões porque a fase austenítica rica em níquel é estável mesmo nesta temperatura. Para tratamentos térmicos acima de 570°C por 4 horas, a austenita revertida foi observada no interior das ripas de martensita.

Tabela 2.5: Composição química da austenita revertida (wt%) no aço Maraging-350 [27].

Temperatura de envelhecimento (°C)	Fe	Co	Ni	Mo	Ti
500	51,18	3,32	39,24	3,66	2,60
570	57,74	5,12	32,16	3,02	1,82
640	62,70	9,23	24,21	2,42	1,44

Viswanathan *et al.* [28] também examinaram a reversão da austenita durante o envelhecimento para o aço Maraging-350, nas temperaturas de 510 e 640°C e em diferentes tempos. Na tabela 2.6 é possível observar um aumento na fração de austenita revertida a medida que o tempo de envelhecimento aumenta, chegando a 24% para o envelhecimento realizado a 640°C por 8 h. De acordo com os autores, este aumento na fração de fase austenítica ocasiona uma diminuição na resistência à tração e no escoamento, no entanto a ductilidade e a tenacidade aumentam. Na amostra tratada a 510°C por 3 h não foi observada a reversão.

Padial [6] estudou a porcentagem de austenita revertida em uma liga Maraging-400 e os resultados, apresentados na tabela 2.7, indicaram que a

reversão da austenita para a temperatura de 500°C acontece quando a amostra é submetida a longos tempos de envelhecimento; no entanto, para temperaturas mais elevadas, ou seja, maiores que 550°C (faixa do superenvelhecimento), a reversão inicia-se em tempos significativamente inferiores.

Tabela 2.6: % de austenita revertida em função da temperatura e do tempo de envelhecimento para um aço Maraging-350 [28].

Condição envelhecida	% austenita revertida
510°C – 3h	-
640°C – 1h	8
640°C – 2h	13
640°C – 4h	22
640°C – 6h	23
640°C – 8h	24

Tabela 2.7: % de austenita revertida em função da temperatura e do tempo de envelhecimento para um aço Maraging-400 [6].

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

(* não apresentam austenita revertida)

2.4 Caracterizações Cristalográficas

Guo *et al.* [29] analisaram o aço Maraging-250, envelhecido a 427, 482 e 538°C durante 1, 3, 10 e 50 horas. A figura 2.9 apresenta a evolução dos difratogramas da amostra tratada a 538°C, em função do intervalo de tempo de tratamento. Nas temperaturas de 427, 482 e 538°C, para períodos de até 3

horas, nenhuma indicação de austenita foi observada. No entanto, Guo *et al.* [29] relatam que, quando a porcentagem de fase é inferior a 2%, a técnica de difração de raios x não detecta a austenita. Para tratamentos mais longos, entre 10 e 50 horas, a austenita reverte em porcentagens de 7 e 12,5%.

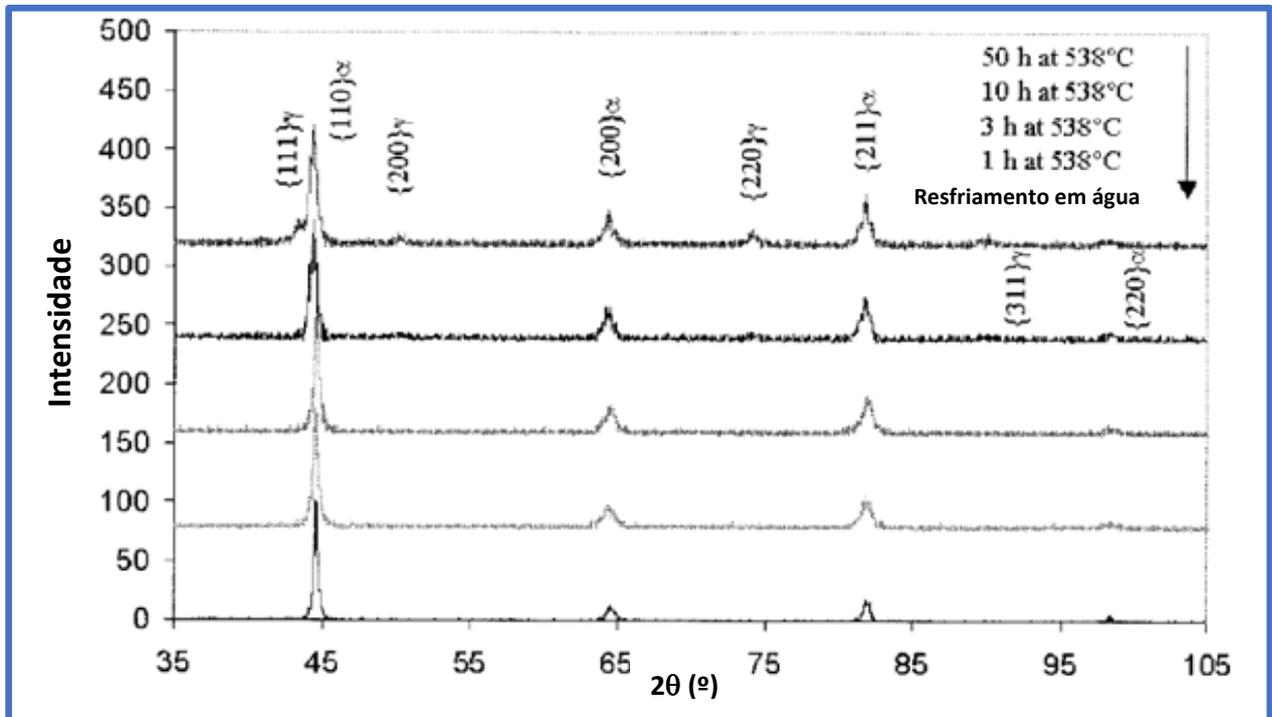


Figura 2.9: Difratogramas de amostras de aço Maraging-250 envelhecidas a 538°C por diferentes tempos (adaptado da referência [29]).

Habiby *et al.* [30], Pardal [23] e Silva [31] realizaram estudos sobre o volume de austenita revertida em função da temperatura de tratamento térmico para o aço Maraging de grau 300. A máxima porcentagem de austenita encontrada por Habiby foi de 38%, no envelhecimento a 650°C. Pardal [32] e Silva [31] encontraram valores próximos a 50% no envelhecimento a 650°C por 24 horas. A figura 2.10 mostra difratogramas representativos de amostras de aço Maraging-300 envelhecidas, reportados por Pardal [32] e Silva [31].

A quantificação da fase austenítica está presente na figura 2.11, na qual pode-se observar o aumento em função da temperatura de envelhecimento.

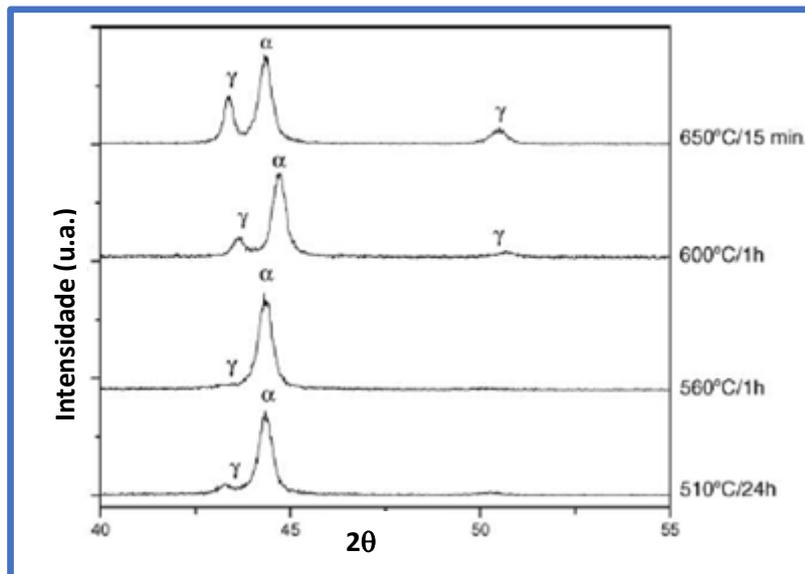


Figura 2.10: Difratoogramas de amostras de aço Maraging-300 envelhecidas a 510°C por 24 h, 560°C/1h, 600°C/1h e 650°C por 15 min (adaptado da referência [32]).

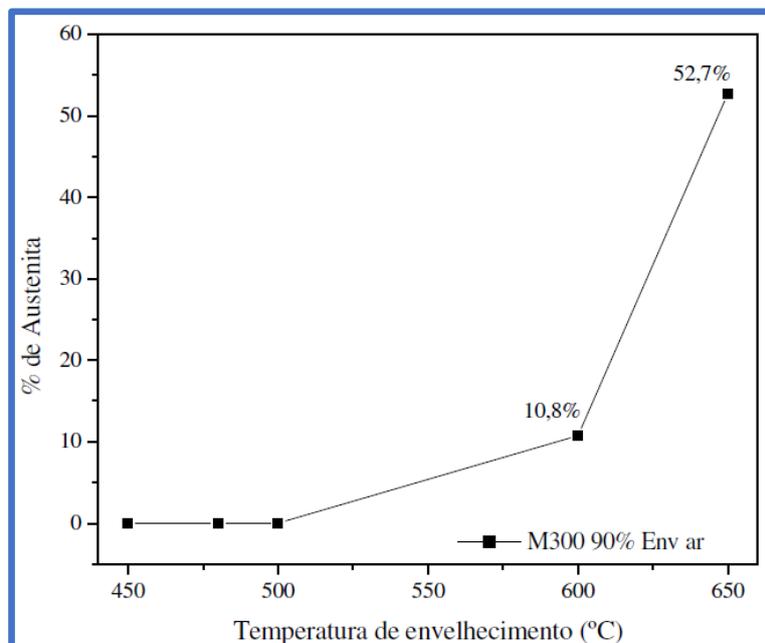


Figura 2.11: Quantificação da austenita em função da temperatura de envelhecimento de amostras de aço Maraging-300 [31].

Padial [6] estudou a liga Maraging-400, por difração de raios x, nas condições bruto de fusão, bruto de fusão envelhecido, solubilizado e solubilizado e envelhecido. Os difratogramas das amostras no estado bruto, de fusão e solubilizado, estão mostrados na figura 2.12 a seguir.

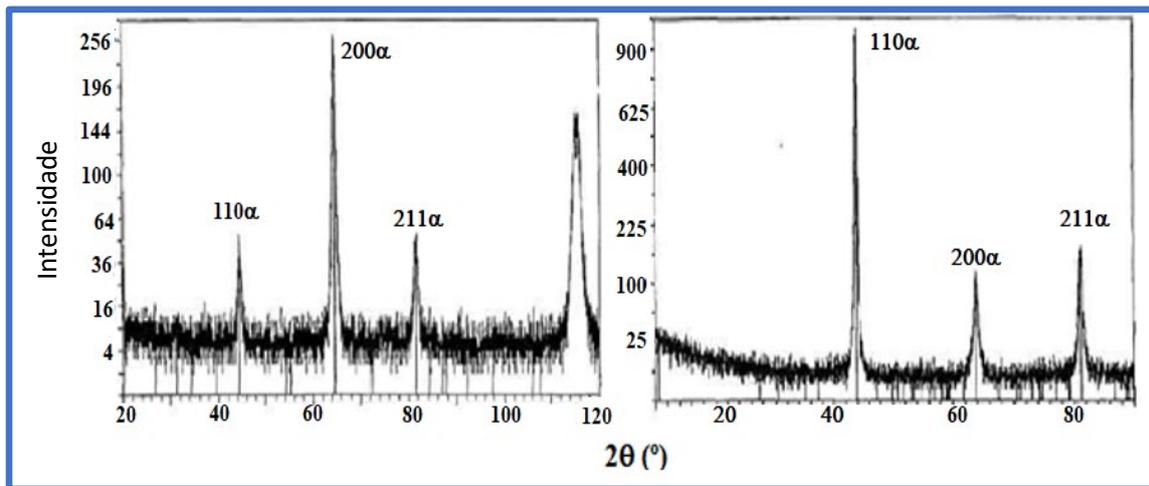


Figura 2.12: Difratogramas mostrando a estrutura do material totalmente martensítica, do material bruto de fusão (a) e solubilizado (b) de amostras de aço Maraging-400 (adaptado da referência [6]).

Em nenhuma das condições iniciais do material foi detectada austenita revertida, mesmo com uma intensa área de microsegregação dos elementos molibdênio e titânio, indicando, segundo os autores, que o nível de segregação do Mo encontrado não é suficiente para estabilizar a austenita nesta liga.

Os difratogramas respectivos às amostras envelhecidas se encontram na figura 2.13. A reversão da austenita, nesta classe de aços, acontece para longos tempos de envelhecimento na temperatura de 500°C, já para temperaturas maiores (600°C) a faixa do superenvelhecimento é iniciada em tempos bem inferiores (1 hora).

Nunes e colaboradores [33, 34] estudaram o aço Maraging-350, caracterizando por difração de raios X amostras solubilizadas e submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento em atmosfera inerte, variando o tempo e a temperatura. A figura 2.14 mostra os difratogramas refinados para algumas amostras. Por meio do refinamento Rietveld, os autores observaram uma distorção tetragonal da simetria cúbica na fase martensita e que os parâmetros de rede para esta fase variam com a temperatura do tratamento térmico. Como

tendência geral, o parâmetro a sofre uma diminuição, enquanto c permanece mais ou menos constante, com a elevação da temperatura de envelhecimento.

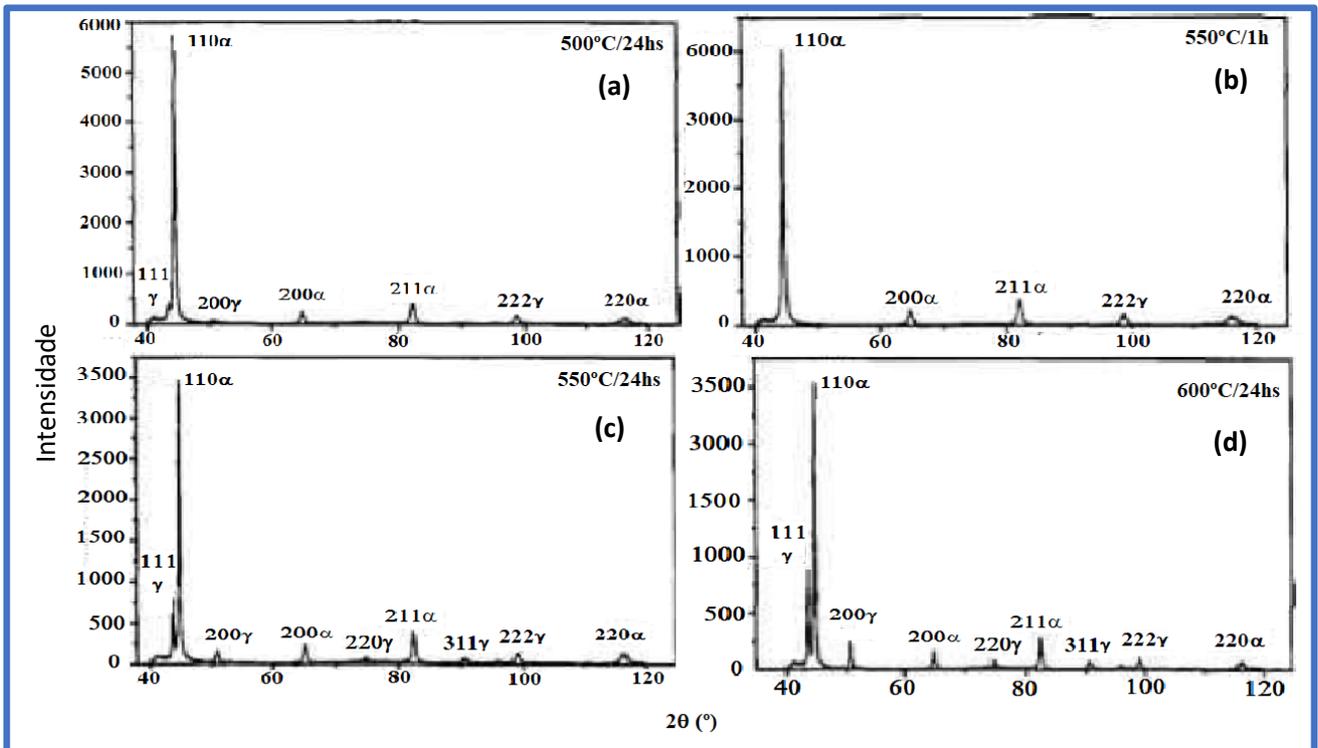


Figura 2.13: Difratogramas das amostras de aço Maraging-400 envelhecidas às temperaturas: (a) 500°C por 24 horas, (b) 550°C por 1 hora (c) 550°C por 24 horas e (d) 600°C por 24 horas (adaptado da referência [6]).

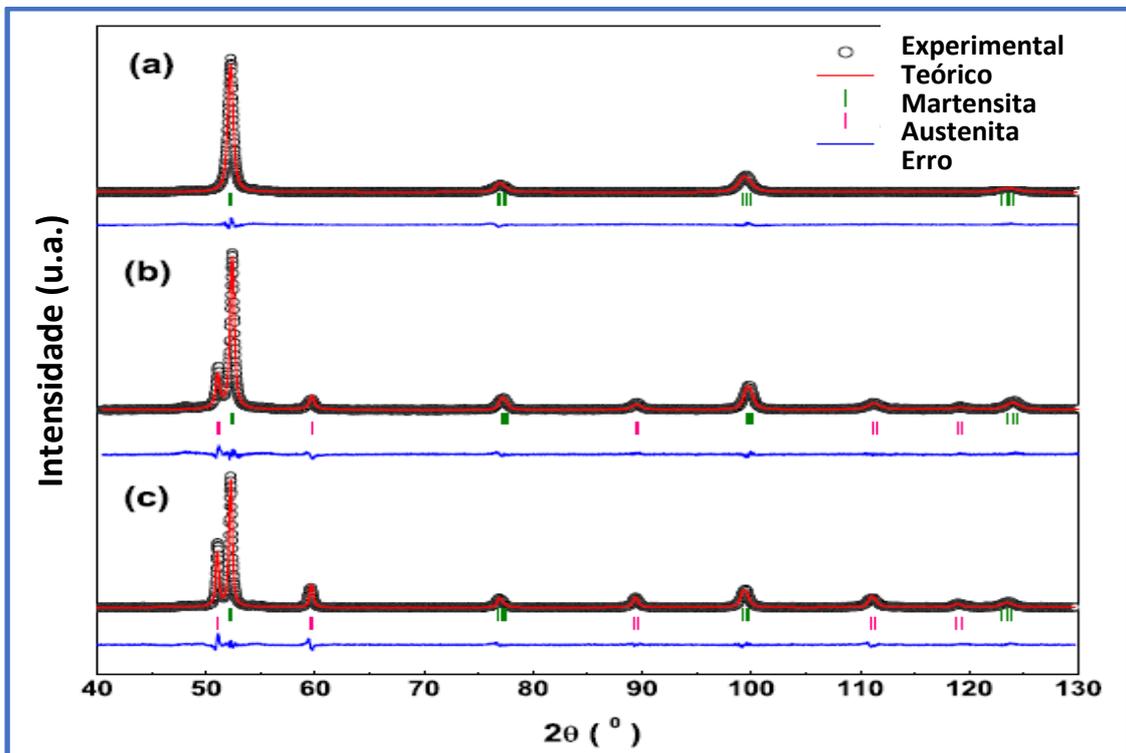


Figura 2.14: Difratogramas refinados para as amostras de aço Maraging-350 envelhecidas, 480°C/12 h (a), 580°C/12 h (b) e 650°C/12 h (c) (adaptado da referência [33]).

A evolução com o tempo de envelhecimento da distorção tetragonal pode ser verificada na figura 2.15, em que há um crescimento e, em seguida, diminuição nas relações c/a para as amostras envelhecidas a 580 e 650°C, sendo que ambas convergem após 12 horas de tratamento térmico para 0,9955. A variação na condição 480°C, embora leve, também revela que um rearranjo atômico acontece na austenita presente no aço. Os parâmetros de rede obtidos por eles, para a austenita, são consistentes com os reportados anteriormente na literatura [26].

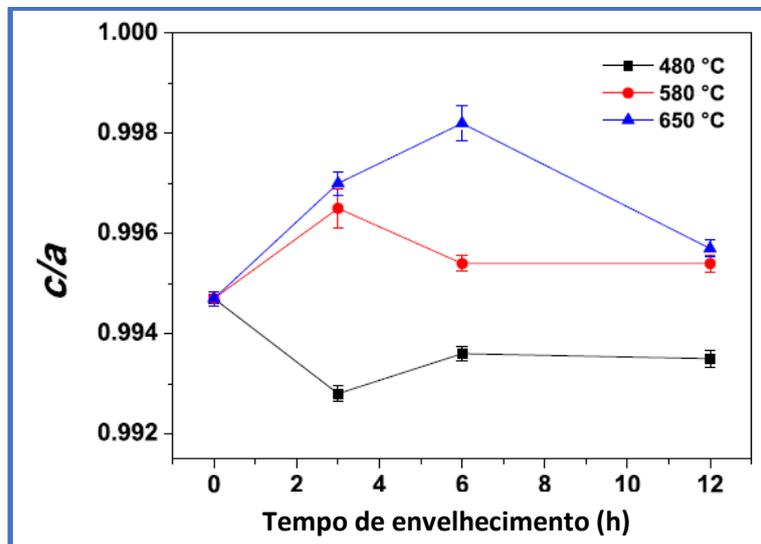


Figura 2.15: Razão c/a para fase martensítica, em amostras com tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e tempos de aço Maraging-350 (adaptado da referência [33]).

2.5 Propriedades Mecânicas

Como dito anteriormente, os aços Maraging se destacam quando comparados àqueles endurecidos por carbono, uma vez que reúnem níveis de resistência extremamente elevados com tenacidade à fratura. Estes níveis são atingidos com o tratamento térmico de envelhecimento, geralmente realizado após a solubilização (processos descritos anteriormente), onde ocorre a precipitação dos compostos intermetálicos finos responsáveis pelo endurecimento da matriz martensítica. Assim, para atingir tais propriedades

mecânicas, o controle de elementos de ligas residuais é de extrema importância. Muitos autores estudaram as propriedades mecânicas dos aços Maraging convencionais (isto é, classes 250, 300, 350). A tabela 2.8 mostra algumas das propriedades mecânicas reportadas para estas classes de aços Maraging.

Tabela 2.8: Propriedades mecânicas típicas dos aços Maraging 18%Ni (adaptado da referência [35]).

Grau	Resistência à tração		Limite de escoamento		Alongamento 50 mm (2 in.), %	Redução da área %	Tenacidade à fratura	
	MPa	ksi	Mpa	ksi			MPa√m	ksi√m
18Ni(200)	1500	218	1400	203	10	60	155-240	140-220
18Ni(250)	1800	260	1700	247	8	55	120	110
18Ni(300)	2050	297	2000	290	7	40	80	73
18Ni(350)	2450	355	2400	348	6	25	35-50	32-45
18Ni(Cast)	1750	255	1650	240	8	35	105	95

Schmidt e colaboradores [22] compararam o limite de resistência e tenacidade à fratura para aços com 18%Ni e outros aços convencionais (figura 2.16). Os autores verificaram que, para todos os aços estudados, quanto maior o limite de resistência, menor a tenacidade à fratura. No entanto, para os aços Maraging 18%Ni estas propriedades correspondem a limites superiores aos encontrados em aços comuns.

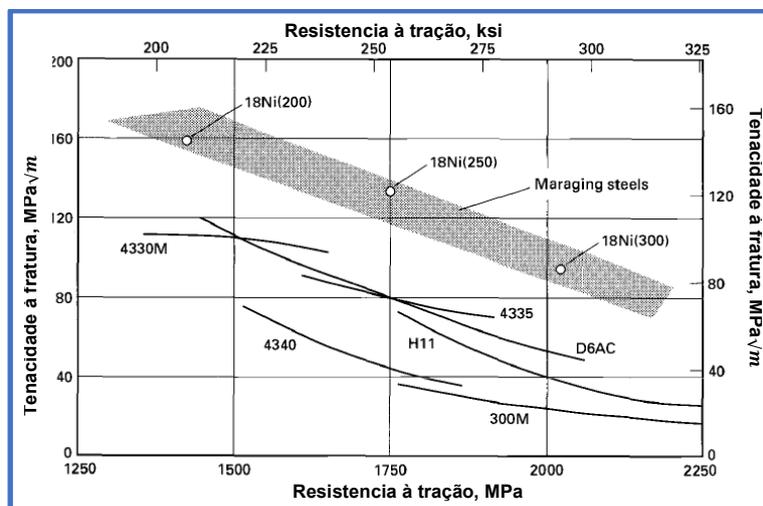


Figura 2.16: Combinação de resistência/tenacidade nos aços Maraging 18% Ni em comparação com aços carbono convencionais (adaptada da referência [22]).

Particularmente, a dureza recebeu atenção especial por parte dos pesquisadores nesta classe de aços. Por exemplo, Pardal *et al.* [32] realizaram medidas de dureza Vickers (HV) em amostras de aço Maraging-300, envelhecidos por diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmico. A figura 2.17a mostra as curvas de endurecimento por precipitação de compostos intermetálicos destas amostras, envelhecidas em temperaturas variando de 440 a 560°C. Verifica-se que no envelhecimento realizado em temperaturas menores (440 e 480°C), a dureza aumenta continuamente com o tempo. No entanto, o mesmo não acontece para a amostra envelhecida a 510°C, que apresenta o pico de dureza (em torno de 629 HV) após 4 horas de tratamento térmico. Segundo os autores, isto se deve à precipitação de compostos intermetálicos do tipo $Ni_3(Ti,Mo)$. Para amostras submetidas a um envelhecimento a temperaturas acima de 560°C, o pico de máxima dureza ocorre nos tempos iniciais e, em seguida, as curvas decaem, indicando o superenvelhecimento (figura 2.17b).

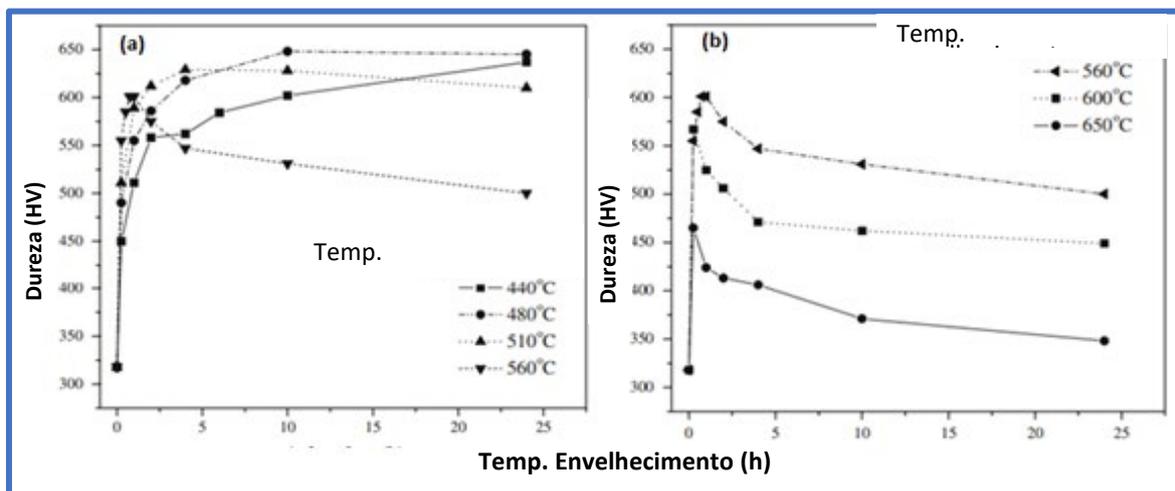


Figura 2.17: Dureza versus tempo de envelhecimento para o aço Maraging-300, envelhecido a (a) 440, 480, 510 e 560°C (b) e 560, 600 e 650°C (b). Adaptada de [32].

Pesquisas sobre a dureza dos aços Maraging de grau 350 foram realizadas por Viswathan *et al.* [24], onde amostras deste material foram expostas a diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento, como mostra

a figura 2.18. A dureza para a amostra solubilizada foi de 32 HRC (dureza Rockwell C) e o envelhecimento a 400°C obteve a máxima dureza com 56 horas de tratamento sob estas condições, sendo que este valor se manteve mesmo após 500 horas de tratamento. A dureza máxima foi encontrada a 500°C no envelhecimento por 3 horas, e a 550°C o pico na dureza foi atingido nos primeiros 30 minutos.

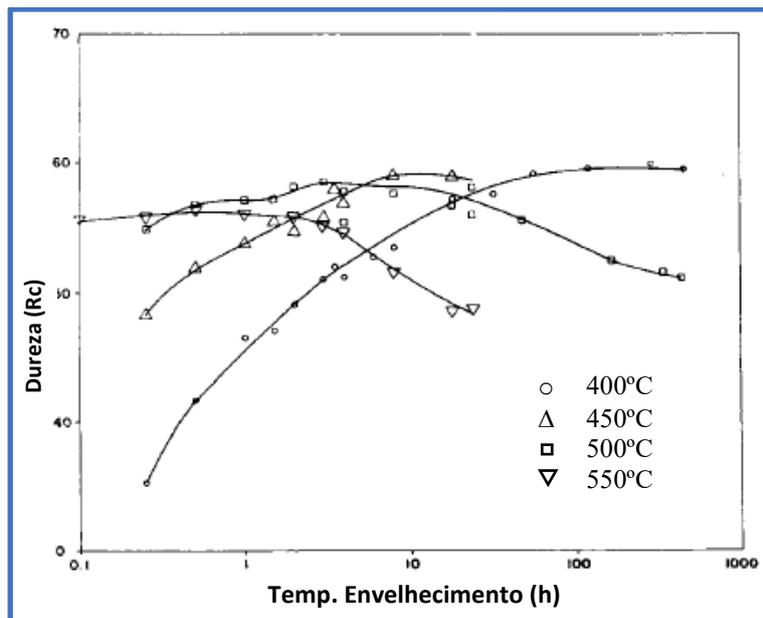


Figura 2.18: Medidas de dureza em um aço Maraging-350 para diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico (adaptada da referência [24]).

Tavares *et al.* [35] analisaram a dureza Vickers de aços Maraging-350 variando o tempo de tratamento térmico para várias temperaturas. Os resultados estão expostos na figura 2.19, onde observou-se um aumento brusco da dureza nas primeiras horas do envelhecimento para as temperaturas 440, 500 e 560°C. Na amostra envelhecida a 440°C, ocorre um pequeno aumento na dureza com o tempo de tratamento, sendo que após 4 horas na temperatura de 500°C, a dureza atinge um valor máximo de 708 HV. O envelhecimento a 650°C apresentou os menores valores de dureza, sendo atingido 600 HV com 15 minutos de tratamento e, após este tempo, o material amolece produto do superenvelhecimento.

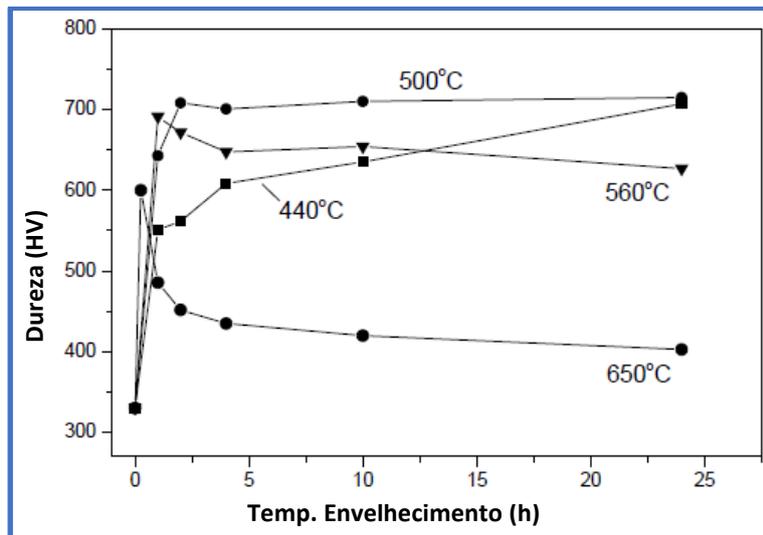


Figura 2.19: Dureza versus tempo de envelhecimento para amostras de aço Maraging-350 (adaptada da referência [36]).

Os aços Maraging-400 são conhecidos por oferecerem resistência superior aos aços Maraging produzidos comercialmente, mesmo mantendo um nível razoável de ductilidade. Drapier e colaboradores [37], em um trabalho nesta classe de aços publicado em 1971, analisaram o endurecimento por precipitação em função do tempo e temperatura de tratamento térmico. O estudo foi feito em amostras solubilizadas na temperatura de 850°C por 1 hora, em seguida submetidas a tratamento térmico de envelhecimento em temperaturas variando de 450 até 600°C para diversos tempos. De acordo com os autores, o pico máximo de dureza foi observado no tratamento a 480°C por 4 horas (figura 2.20), sendo que para tempos mais longos ou temperaturas mais altas, a dureza decaiu devido, ao estado de superenvelhecimento.

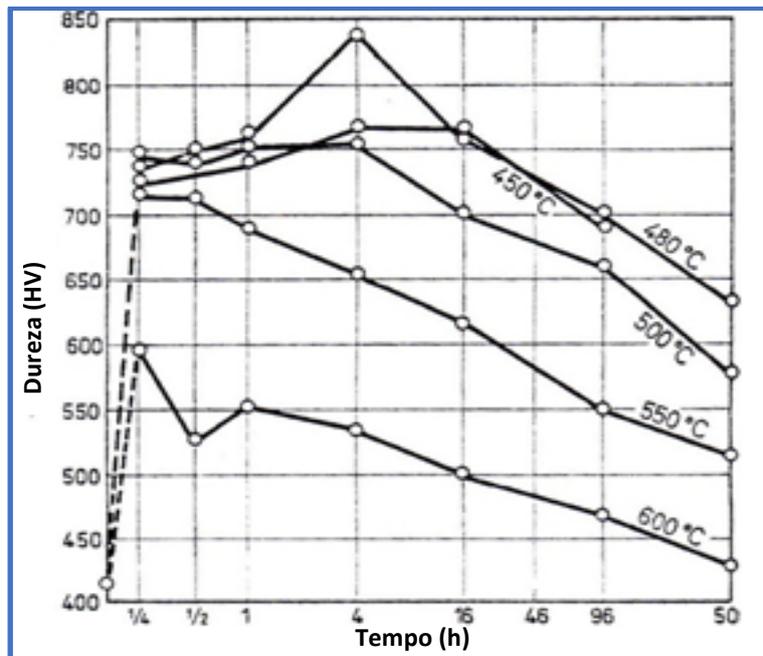


Figura 2.20: Endurecimento do aço Maraging-400 variando com temperatura e tempo de envelhecimento (adaptada da referência [37]).

Magnée *et al.* [38] fizeram uma comparação entre as propriedades de resistência mecânica e tenacidade à fratura para todas as classes de aços Maraging citadas anteriormente (250, 300, 350 e 400), onde é possível comprovar, pela figura 2.21, uma melhor performance para os aços Maraging de grau 400, visto que estes apresentam tanto resistência quanto tenacidade em níveis superiores aos encontrados até então. Esta superioridade na dureza está relacionada com a fração de molibdênio adicionado nesta liga, que é superior ao utilizado para as outras classes de aços e, adicionalmente, o baixo teor de titânio (~0,2% em massa), que ajuda na recuperação da tenacidade.

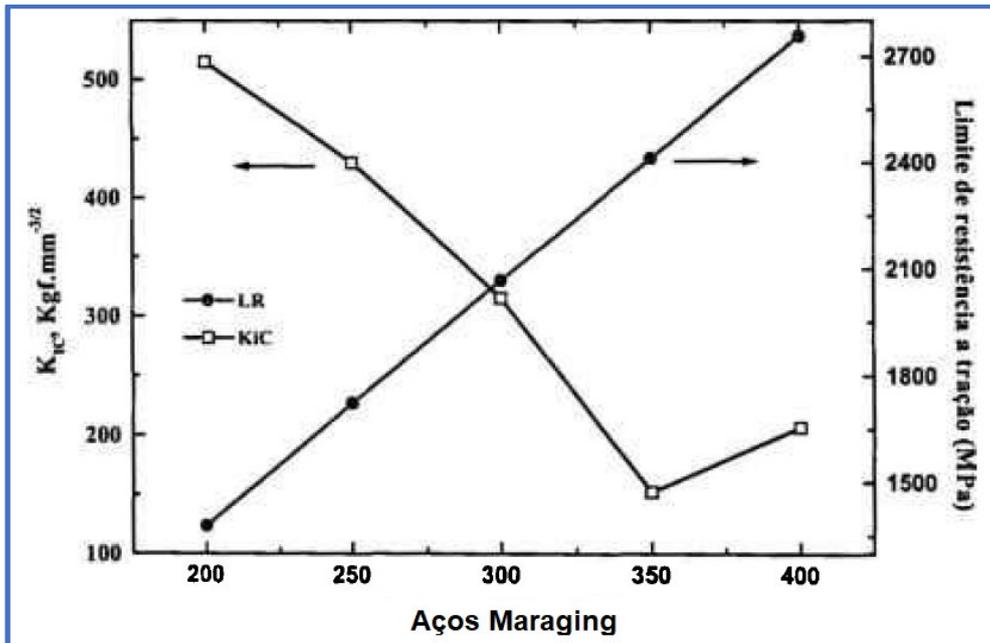


Figura 2.21: Comparação entre resistência e tenacidade para várias classes de aço Maraging [38].

Kawabi *et al.* [39] estudaram alguns tipos de aço Maraging, cujas composições químicas estão apresentadas na tabela 2.9. Estes aços foram submetidos a diferentes temperaturas de solubilização que variaram de 850 até 1250°C por 2 horas. A figura 2.22a mostra a evolução da dureza Vickers com relação a temperatura de solubilização e a máxima dureza atingida neste processo, para todos os aços, foi na temperatura de 850°C, sendo que o aço K72, muito semelhante em composição ao Maraging de grau 400, é o que atinge o maior limite de resistência na temperatura citada, 390 HV. Observa-se que, com o aumento da temperatura de solubilização, ocorre uma diminuição na dureza para todos os aços, atingindo o valor mínimo na maior temperatura, i.e., 1250°C. O envelhecimento foi feito nas temperaturas de 450 a 550°C por 2 horas e o pico máximo de dureza para as amostras envelhecidas a 500°C estão mostrados na figura 2.22b. Observa-se que a máxima dureza (810 HV) foi alcançada pelo aço K72 na temperatura de solubilização de 1150°C por 2 horas, seguido pelo aço SU91 solubilizado a 850°C, onde se obteve limite de dureza de

760 HV. Os aços K70 apresentaram as menores medidas de dureza, independente da temperatura de homogeneização (660 HV).

Tabela 2.9: Composição química dos aços estudados por Kawabi *et al.* (% em massa) [39].

Aço	Ni	Co	Mo	Ti	Al
K70	13,1	14,5	7,36	0,18	0,080
K71	13,1	14,6	10,0	0,18	0,061
K72	13,0	14,6	13,0	0,19	0,051
SU91	15,0	23,8	7,78	0,16	0,066

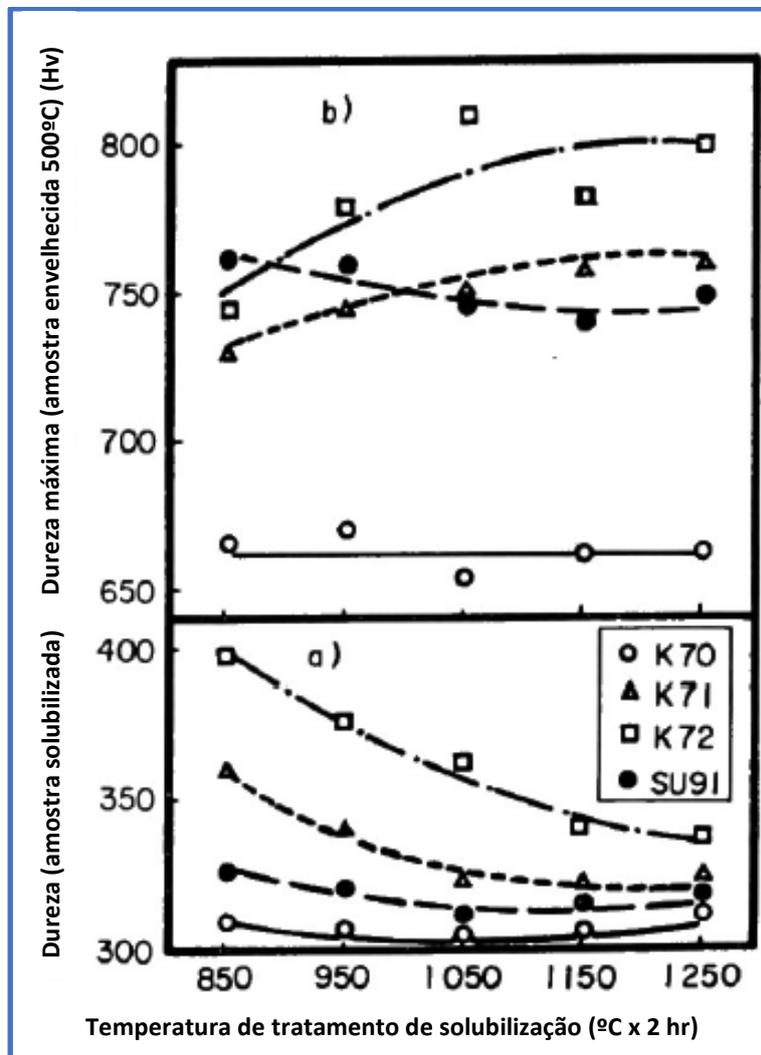


Figura 2.22: Efeito da temperatura de solubilização (a) na dureza das amostras de aços Maraging (tabela 2.9) solubilizadas e no (b) pico de dureza após envelhecimento a 500°C (adaptada da referência [39]).

Padial [6] realizou recentemente ensaios de microdureza Vickers em amostras de aço Maraging-400 no estado bruto de fusão (BF) e envelhecidas a 480°C por 3 horas, sendo observado que, após o tratamento térmico de envelhecimento, o valor da microdureza praticamente dobrou com relação a amostra no estado bruto de fusão, i.e., de 390 HV, no estado bruto de fusão, para 785 HV nas amostras envelhecidas.

2.6 Caracterizações Magnéticas

Os aços Maraging são ferromagnéticos e, como tal, possuem momentos magnéticos permanentes, mesmo na ausência de um campo externo, e estudos têm mostrado que não apenas temperaturas diferentes atuam no molde das propriedades magnéticas, mas também o fazem a severidade e a duração dos processos mecânicos de preparação e utilização dos materiais [40, 30, 36].

Garshelis [41] estudou dois tipos de aços Maraging 18%Ni, denominados T-250 e U-300. A figura 2.23 mostra curvas de magnetização (M vs H) para ambas as ligas, nas condições como recebida e tratadas termicamente. Segundo os autores, as ligas apresentam um comportamento não convencional, em que um aumento no campo coercivo (H_c) é observado após tratamento térmico. Foi sugerido que este efeito aconteceu devido à existência de uma quantidade de austenita retida no estado solubilizado, a qual é transformada em martensita ferromagnética por meio de tratamento térmico ou tensão.

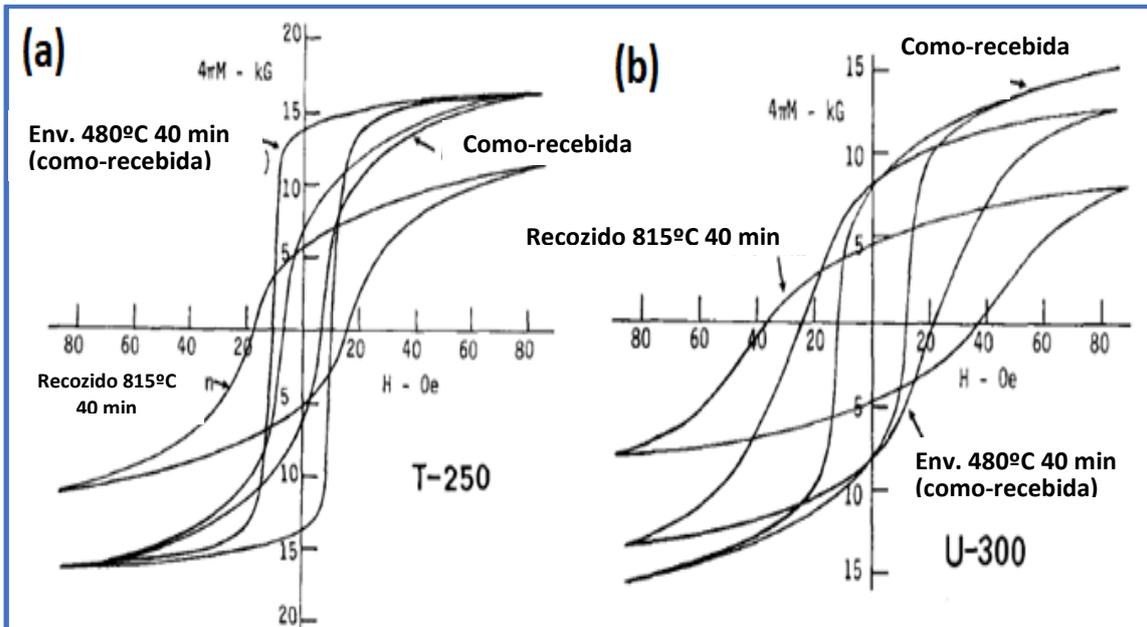


Figura 2.23: Curva de histerese para amostras de aço Maraging (a) T-250 e (b) U-300, nas condições como recebidas e tratadas termicamente (adaptada da referência [41]).

Habiby *et al.* [30] investigaram a influência do campo coercivo na resistividade elétrica e nos valores de dureza dos aços Maraging 18%Ni das classes 250, 300 e 350. A figura 2.24 apresenta valores de microdureza Vickers (HV) e campo coercivo para as ligas estudadas.

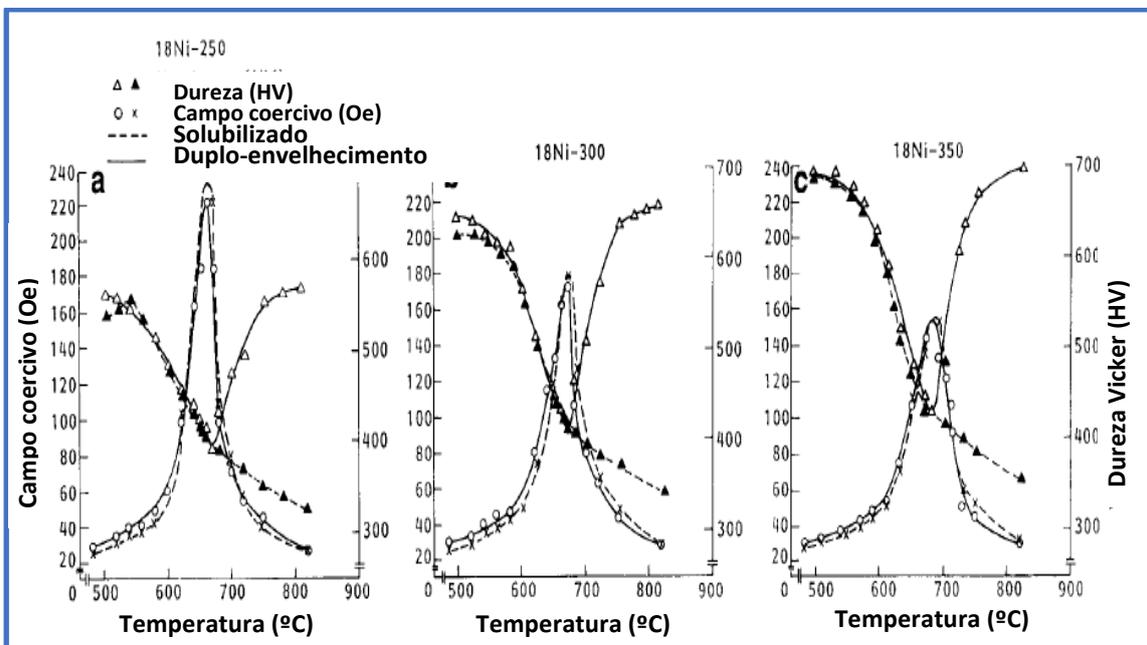


Figura 2.24: Dureza e campo coercivo em função das temperaturas de envelhecimento e envelhecimento duplo para aços Maraging de grau (a) 250, (b) 300 e (c) 350 (adaptada da referência [30]).

Para os aços Maraging-250 (figura 2.24a), a dureza Vickers (HV) diminui com o aumento da temperatura de envelhecimento na faixa de 540 a 820°C, atingindo um mínimo de dureza de 320 HV. As amostras com duplo envelhecimento seguiram a mesma dinâmica até 670°C, onde atingem a mínima dureza (390 HV). No entanto, acima desta temperatura os valores de dureza aumentaram, atingindo um máximo em 820°C. Segundo os autores, este aumento pode ser relacionado à diminuição na porcentagem de austenita e endurecimento devido aos precipitados.

Com respeito às propriedades magnéticas, em ambos os casos os valores de força coerciva para este aço aumentaram de 520 até 660°C e diminuíram para as temperaturas mais altas, atingindo um valor de H_c mínimo em torno de 27 Oe. As ligas Maraging-300 e 350 apresentaram o mesmo comportamento.

Neste artigo também foi analisado o campo coercivo, variando com a quantidade de austenita, formada pelo tratamento térmico de envelhecimento, para as diferentes classes de aços, como demonstrado na figura 2.25.

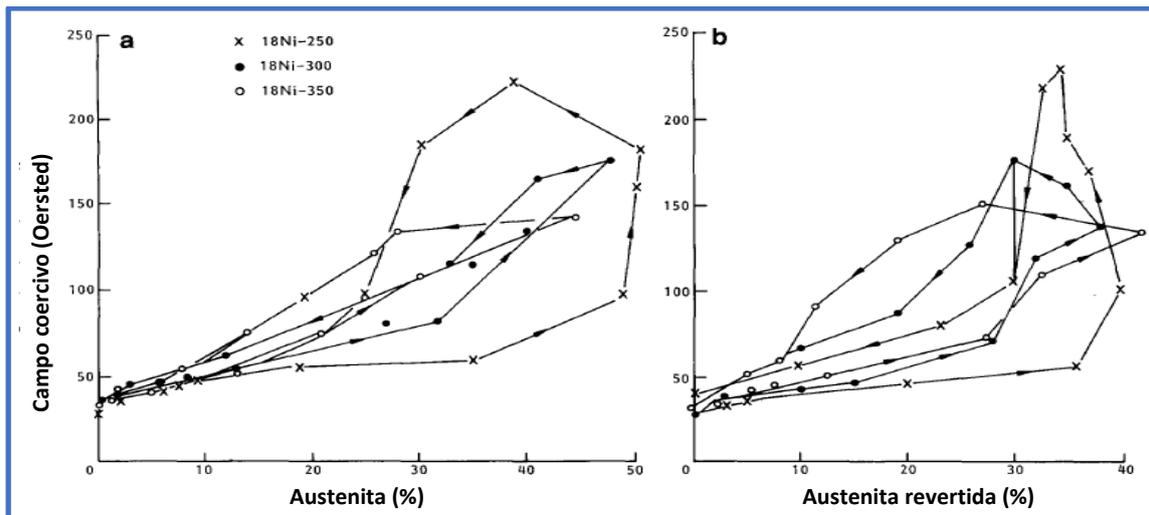


Figura 2.25: Percentual de austenita em função do campo coercivo para aços Maraging-250, 300 e 350 nas condições (a) envelhecido e (b) duplamente envelhecido (adaptada da referência [30]).

Ahmed *et al.* [40] investigaram a influência da deformação plástica a frio e da temperatura de envelhecimento nas propriedades magnéticas do aço Maraging-350. A figura 2.26 apresenta o campo coercivo e a magnetização de saturação (M_s) para amostras recozidas e laminadas a frio.

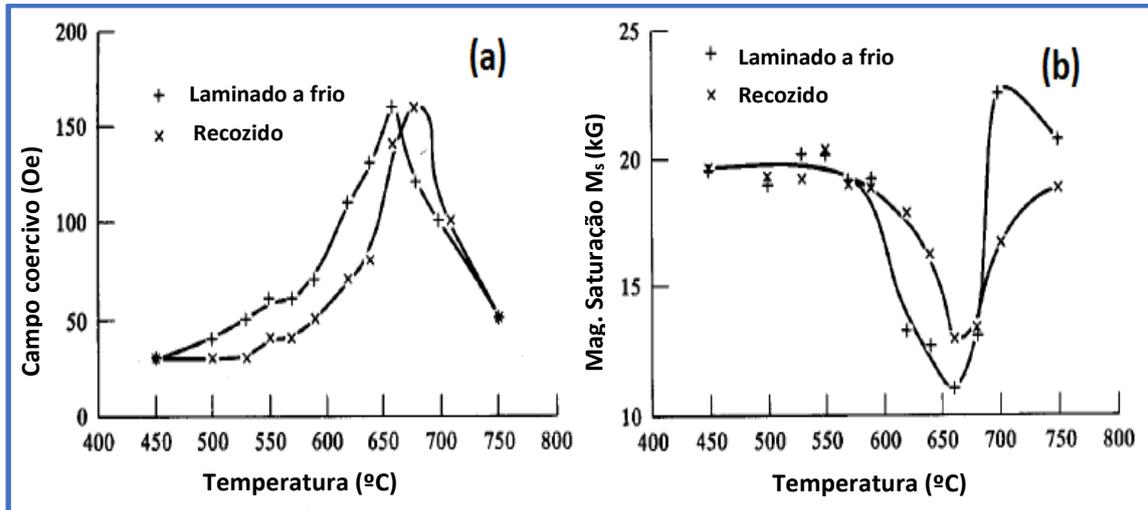


Figura 2.26: Campo coercivo (a) e magnetização de saturação (b), obtidos em função da temperatura de envelhecimento de amostras de aço Maraging-350 (adaptada da referência [40]).

O campo coercivo (figura 2.26a) aumenta gradualmente em função da temperatura de envelhecimento até próximo de 650 e 680°C para amostras recozidas e laminadas a frio, respectivamente. Como pode ser observado na figura 2.26a, o campo coercivo é maior para amostras envelhecidas após laminação a frio na faixa de temperatura de 450 a 650°C. Os valores de M_s mostram uma tendência inversa ao H_c , i.e., o aumento na coercividade, acompanhado por uma queda de M_s .

A figura 2.26b [42] indica, ainda, que o campo residual exibe proporções maiores para o caso de amostras submetidas a laminação a frio antes do envelhecimento.

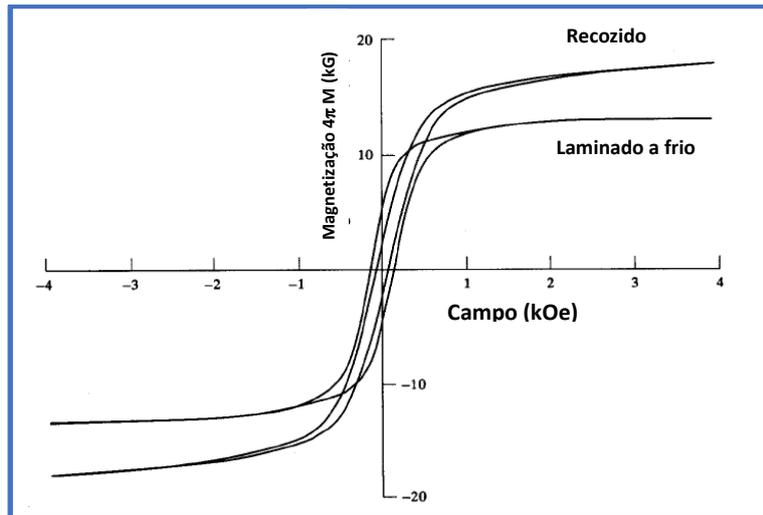


Figura 2.27: Curva de histerese obtida após envelhecimento a 620°C e laminada a frio (adaptada da referência [40]).

Neste trabalho, Ahmed *et al.* [40] caracterizou a relação entre tratamento térmico e a laminação a frio com propriedades magnéticas (figura 2.27), verificando que:

- O trabalho mecânico introduz texturas no aço Maraging, que por sua vez influenciam o comportamento magnético;
- O valor do campo residual é maior nas amostras laminadas a frio do que nas amostras envelhecidas;
- Quanto mais modificado a frio o aço é, mais aumenta a quantidade fase austenita revertida;
- A fase austenita, resultante do processamento do aço, apresenta comportamento típico de material paramagnético.

Também foram analisadas por Ahmed *et al.* [42] as propriedades magnéticas em função da concentração de níquel (tabela 2.10). Os valores de campo coercivo e magnetização de saturação foram determinados para todas as ligas em diferentes temperaturas de envelhecimento.

O comportamento magnético obtido pelos autores é apresentado na figura 2.28 para algumas das amostras estudadas. O campo coercivo e a

magnetização de saturação assumem o mesmo comportamento das ligas Maraging-350, estudadas por eles anteriormente [42].

Tabela 2.10: Composições químicas das ligas investigadas por Ahmed (% em massa) [42].

Liga	Ni	Co	Mo	Ti	C	Fe
1	12,2	12,1	3,8	1,4	0,030	Bal.
2	14,1	11,5	3,5	1,5	0,021	Bal.
3	15,9	11,6	3,6	1,6	0,030	Bal.
4	18,0	12,0	3,6	1,6	0,021	Bal.
5	21,9	11,4	3,8	1,5	0,034	Bal.
6	24,1	11,0	3,5	1,5	0,030	Bal.

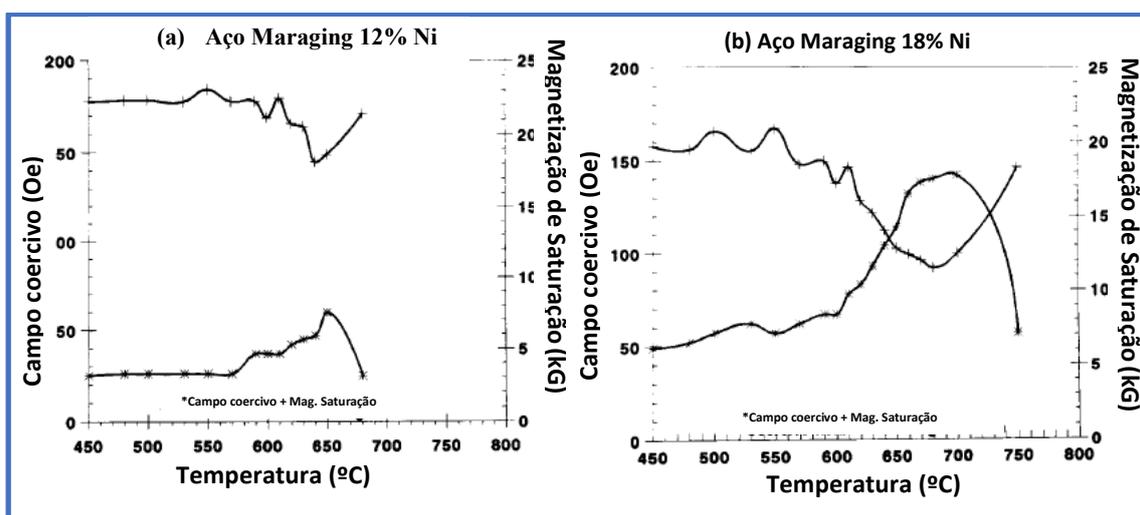


Figura 2.28: Campo coercivo e magnetização de saturação em função da concentração de níquel, em amostras de aço Maraging envelhecidas por 1 hora: (a) 12% Ni e (b) 18% Ni (adaptada da referência [42]).

A influência da concentração de níquel no campo coercivo é mostrada na figura 2.29, onde são plotadas amostras envelhecidas na temperatura de 500°C e amostras onde o campo coercivo é máximo.

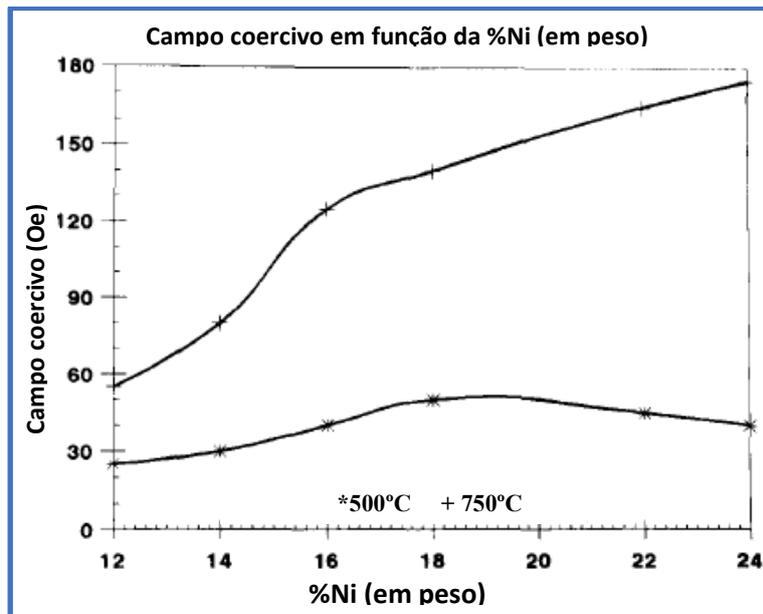


Figura 2.29: Força coerciva em função da concentração de níquel em amostras de aço Maraging (adaptada da referência [42]).

Pardal *et al.* [43] e Tavares *et al.* [36] investigaram as propriedades magnéticas do aço Maraging 18%Ni, classes 300 e 350, em diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento. A magnetização de saturação (M_s) e a força coerciva (H_c) das amostras de aço Maraging-300 envelhecidas durante 1 hora, são mostradas na figura 2.30 [43]. Ambos os pesquisadores observaram que há um aumento na força coerciva (H_c) e uma diminuição da magnetização de saturação (M_s) nas duas classes de aços Maraging. O envelhecimento na faixa de 560 a 700°C produz bruscas variações de H_c e M_s , o que se deve à formação de austenita revertida rica em níquel. Os resultados de Tavares *et al.* [36] e Pardal *et al.* [43] também concordam com o valor mínimo de M_s e o valor máximo de H_c obtidos nas amostras envelhecidas a 650°C por 1h, temperatura em que se obtém a máxima porcentagem de austenita revertida.

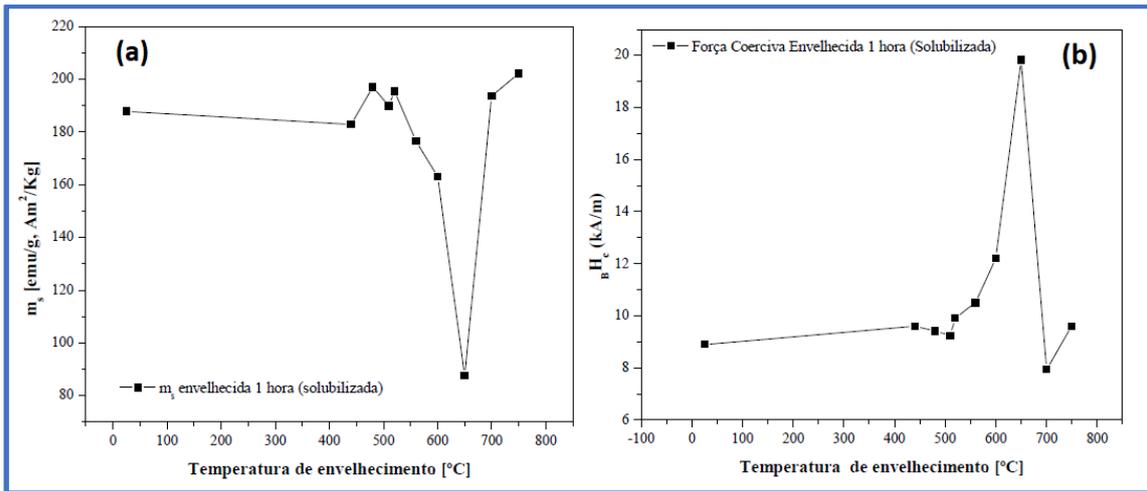


Figura 2.30: (a) Magnetização de saturação e (b) força coerciva em função da temperatura de envelhecimento para o aço Maraging-300 [43].

Os valores de razão de quadratura (B_r/B_s) em função da temperatura de envelhecimento também foram estudados, figura 2.31. Segundo Belozero [3], a magnetização de saturação (B_s) e remanência magnética (B_r) devem ser altas, mesmo em campos pequenos, e a quadratura magnética B_r/B_s deve assumir valores de pelo menos 0,7 ou 0,8. Nos aços Maraging classe 300, estudados por Pardal *et al.*, apenas em amostras envelhecidas a 650 e 750°C foram encontrados valores de B_r/B_s abaixo de 0,7. No entanto, para o aço estudado por Tavares *et al.* [36], os melhores valores de B_r/B_s são obtidos entre as temperaturas 480 até aproximadamente 560°C.

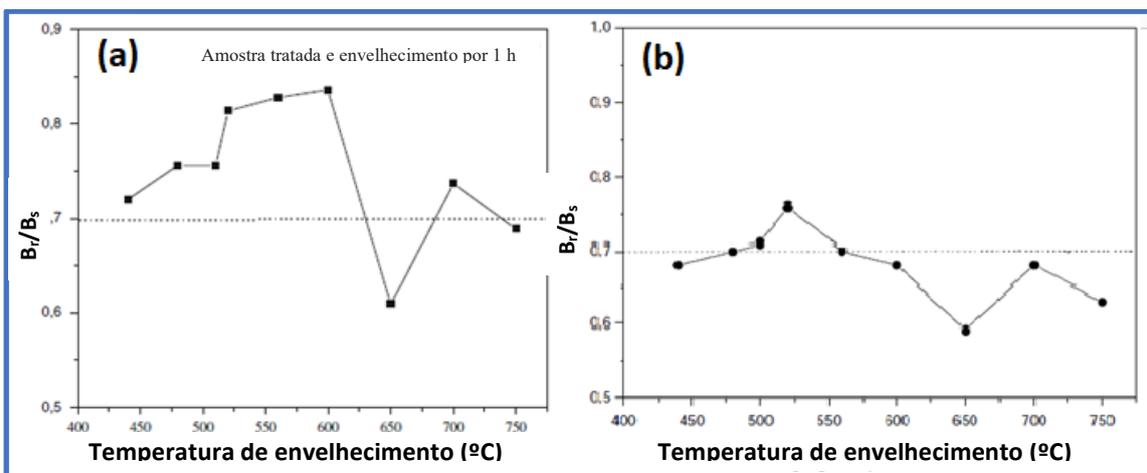


Figura 2.31: Razão de quadratura versus temperatura de envelhecimento (a) aço Maraging 300, (b) aço Maraging-350 (adaptada das referências [43, 36]).

Os aços Maraging-300 estudados por Pardal *et al.*, obtiveram alta resistência mecânica e boas propriedades magnéticas na condição envelhecida a 560°C por 1h. Para Tavares *et al.*, os aços de grau 350 os melhores resultados foram encontrados nos envelhecimentos a 500°C durante 4h e 560°C por 1 h.

Estudos conduzidos por Silva [31], em um aço Maraging-300 e 350 com 90% de laminação a frio, mostram como as propriedades magnéticas são influenciadas pela quantidade de austenita formada no tratamento térmico de envelhecimento como indicado na figura 2.32. O valor da magnetização de saturação se mantém praticamente constante em temperaturas de envelhecimento entre 450 e 500°C e cai para temperaturas acima de 600°C. Simultaneamente, a força coerciva aumenta bruscamente para temperaturas acima de 460°C. De acordo com Magnée [15], o aumento da força coerciva acontece pelo fato do tamanho dos grãos de austenita formadas na reação de reversão serem da dimensão das paredes do domínio.

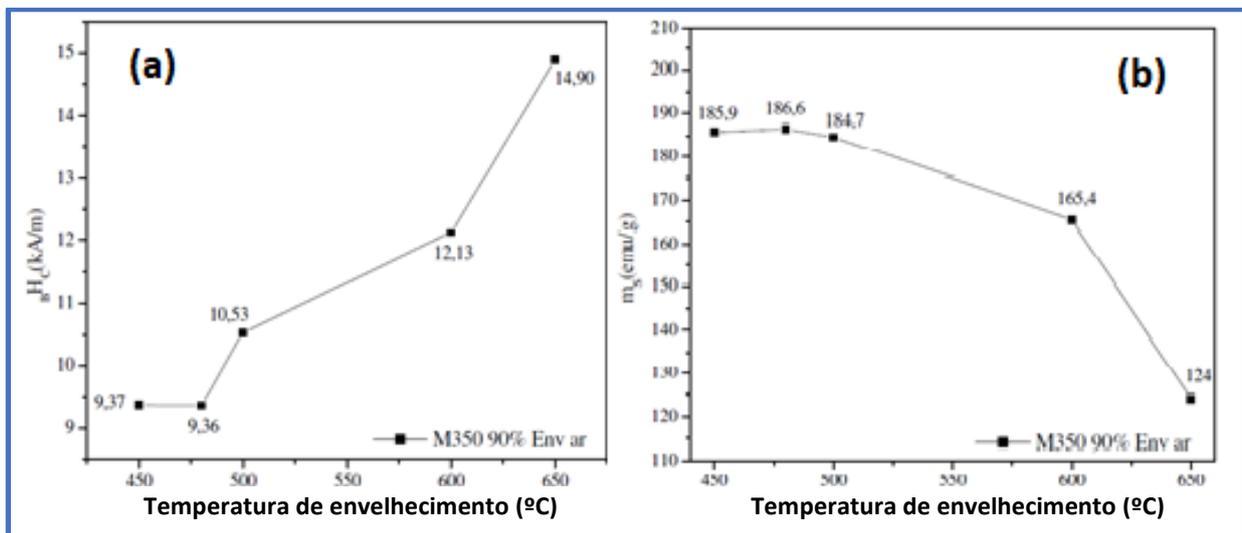


Figura 2.32: (a) Força coerciva e (b) magnetização de saturação, em função da temperatura de envelhecimento para amostras de aço Maraging-350 [31].

Os valores de B_r/B_s em função da temperatura de envelhecimento são apresentados na figura 2.33 para as duas classes de aços (300 e 350). Ao contrário dos valores obtidos por Tavares *et al.* [36], neste estudo encontram-se

valores de quadratura magnética acima de 0,8, caracterizando, segundo Silva [31], que o material na condição laminada é magneticamente anisotrópico, ou seja, apresenta direções de fácil magnetização em qualquer temperatura de envelhecimento estudada.

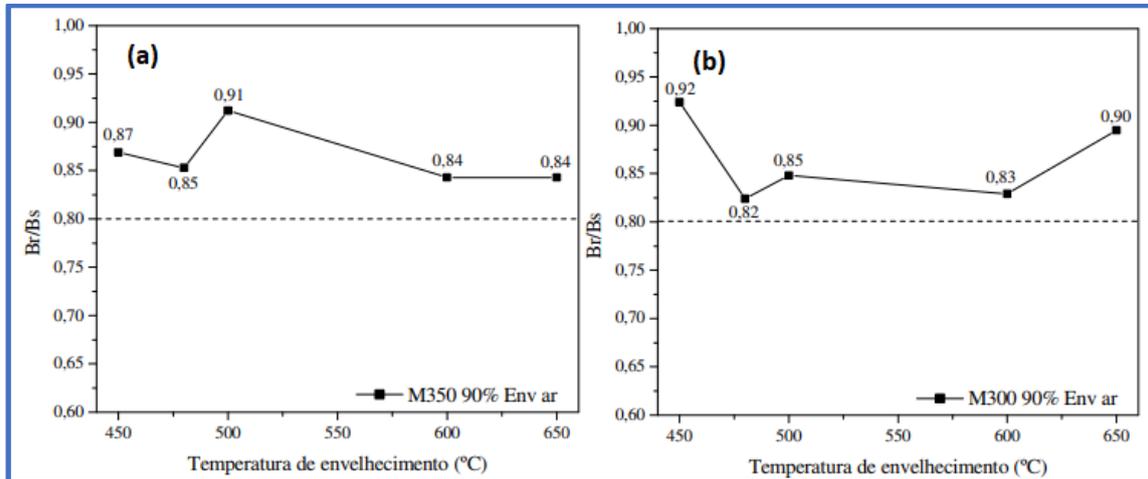


Figura 2.33: Quadratura magnética das amostras (a) Maraging-350, (b) Maraging-300, em função da temperatura de envelhecimento [31].

Nunes *et al.* [34] analisaram o comportamento magnético de um aço Maraging-350 solubilizado e a figura 2.34 apresenta a indução magnética em função do campo magnético aplicado. De acordo com os autores, as curvas revelam pequenas áreas de histerese, típicas de um material *soft* magnético, como esperado para o aço Maraging.

As figuras 2.35a e b, mostram o campo coercivo e a magnetização de saturação em função do campo magnético aplicado para alguns *loops*, sendo observado que o campo magnético, assim como a indução residual aumentam linearmente com o campo máximo aplicado.

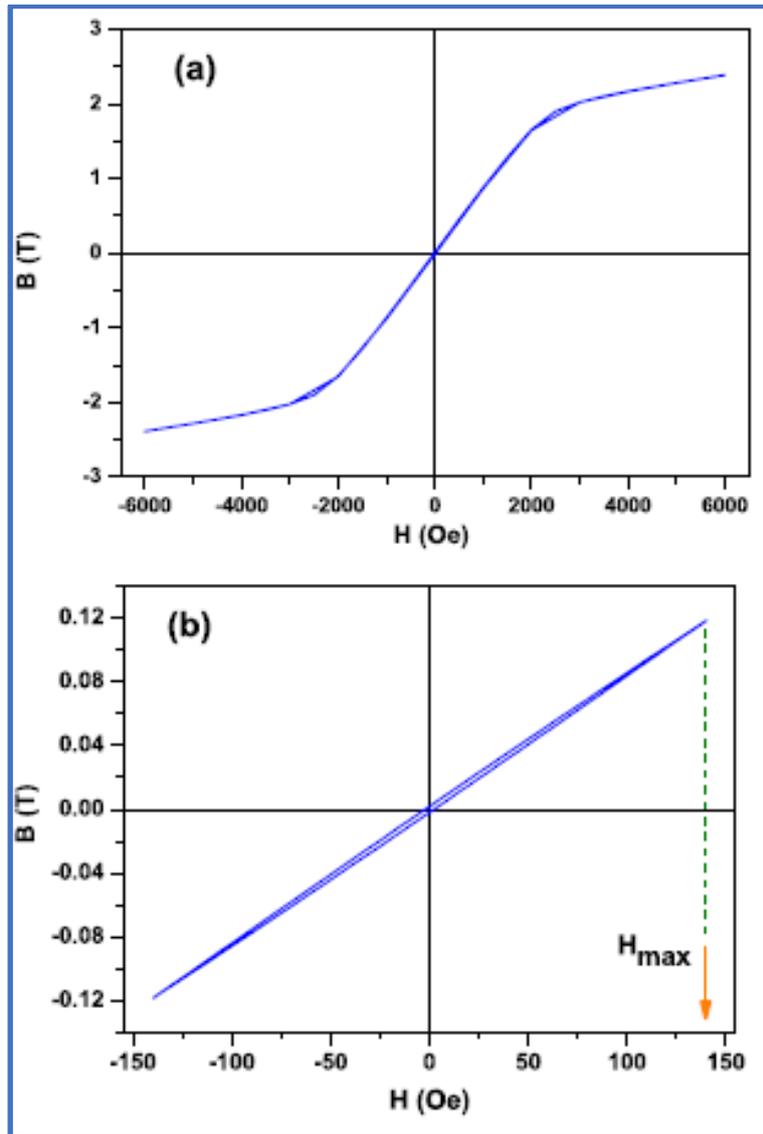


Figura 2.34: Indução magnética vs. campo magnético aplicado, para o aço Maraging-350 [34].

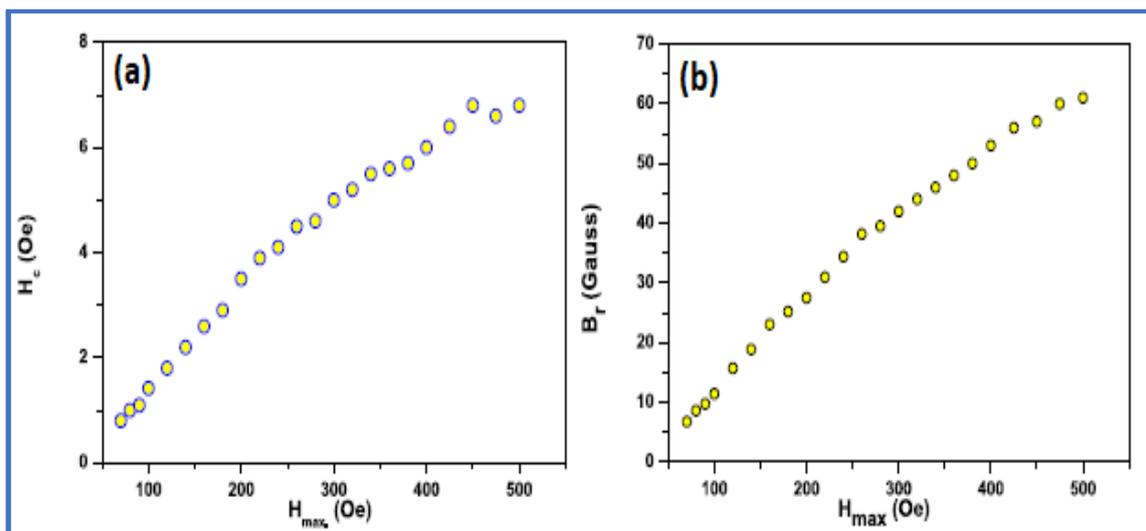


Figura 2.35: Campo coercivo (a) e magnetização de saturação (b) vs. campo magnético aplicado, para amostras maraging-350 [34].

2.7 Caracterizações Hiperfinas

Na literatura são escassos os estudos de aços Maraging por meio de propriedades hiperfinas. Li *et al* [44] utilizaram a espectroscopia Mössbauer para caracterizar os estágios iniciais de envelhecimento do aço Maraging-350, de composição Fe-18,09%Ni-12,16%Co-4,54%Mo-1,27%Ti. O aço foi solubilizado a 820°C por 1 hora e, posteriormente, envelhecido a 500°C por diferentes tempos de tratamento; a figura 2.36 mostra os espectros obtidos pelos autores. A componente magnética, correspondente à fase martensítica, foi ajustada para todas as amostras com dois sextetos, sendo possível observar uma diminuição na largura de linha com o aumento no tempo de envelhecimento. A largura de linha para o terceiro e quarto picos é menor em relação aos outros, indicando a existência de uma distribuição de campo magnético hiperfino. Para amostras envelhecidas acima de 15 minutos, um pico extra sugere a existência de uma fase paramagnética que, segundo os autores, pode estar associada à austenita (revertida).

Na figura 2.37 pode-se verificar a variação da área subspectral e do valor do campo magnético hiperfino dos subspectros 1 e 2 em função do tempo de envelhecimento. Para a amostra solubilizada (figura 2.36a), as áreas dos dois subspectros são praticamente iguais, indicando a mesma quantidade de átomos de ferro para os dois sítios. No entanto, com o aumento do tempo de tratamento térmico, a área do subspectro 1 aumenta gradualmente.

Como representado na figura 2.37b, o campo magnético hiperfino aumenta rapidamente nos estágios iniciais de envelhecimento, para ambos os subspectros. Segundo os autores, o aumento do campo hiperfino do subspectro 1 está associado com maior quantidade relativa de átomos de

cobalto a uma região, tendo os átomos de Ni, Mo e Ti migrando para a região equivalente ao subspectro 2. Para envelhecimentos acima de 30 min, as áreas e os campos magnéticos hiperfinos não mudam significativamente, indicando que a redistribuição dos átomos está praticamente completa.

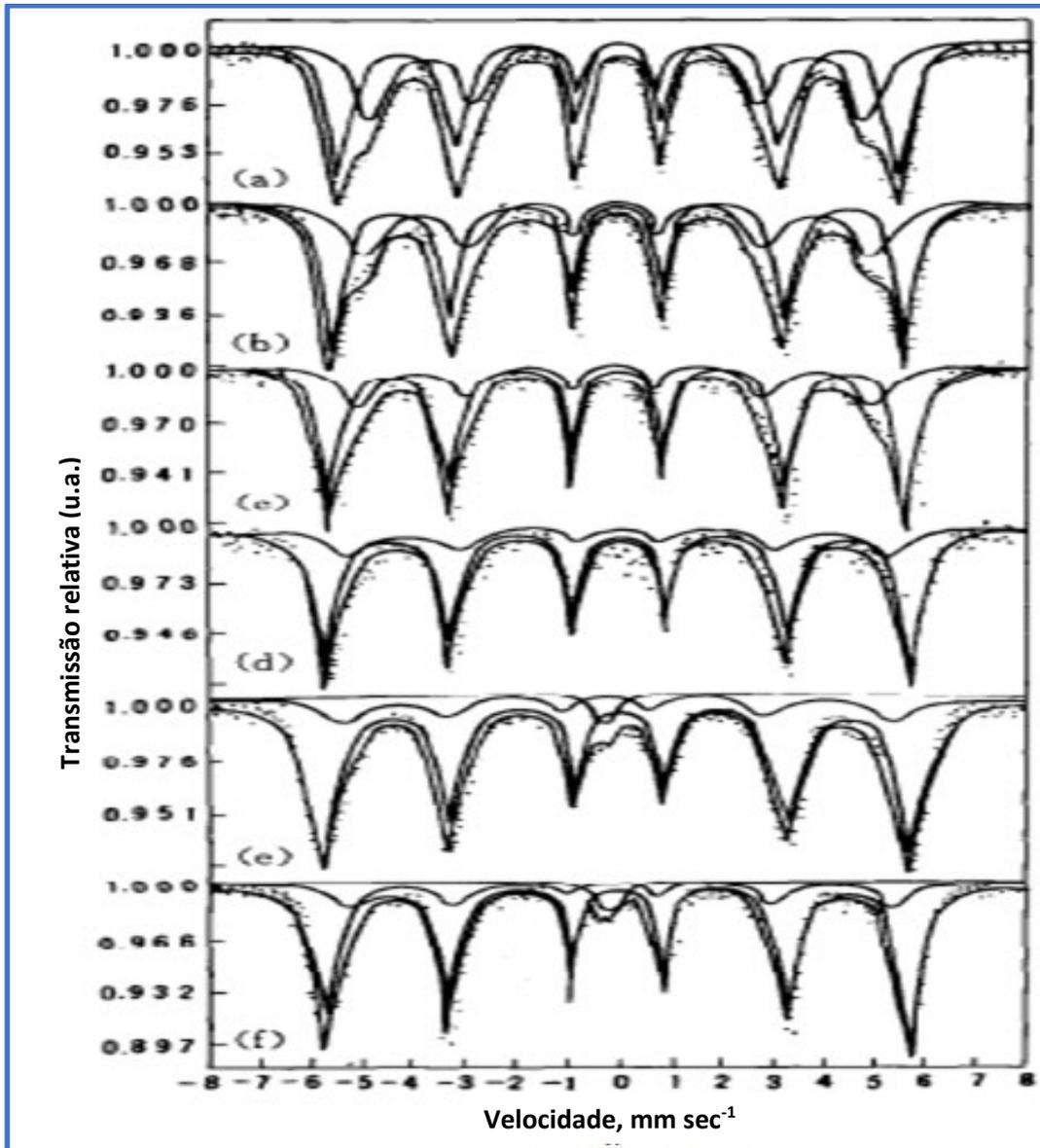


Figura 2.36: Espectros Mössbauer do aço Maraging-350 submetido aos tratamentos térmicos de solubilização (a) e envelhecimento a 500°C por (b) 2, (c) 5, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 minutos (Adaptado da referência [44]).

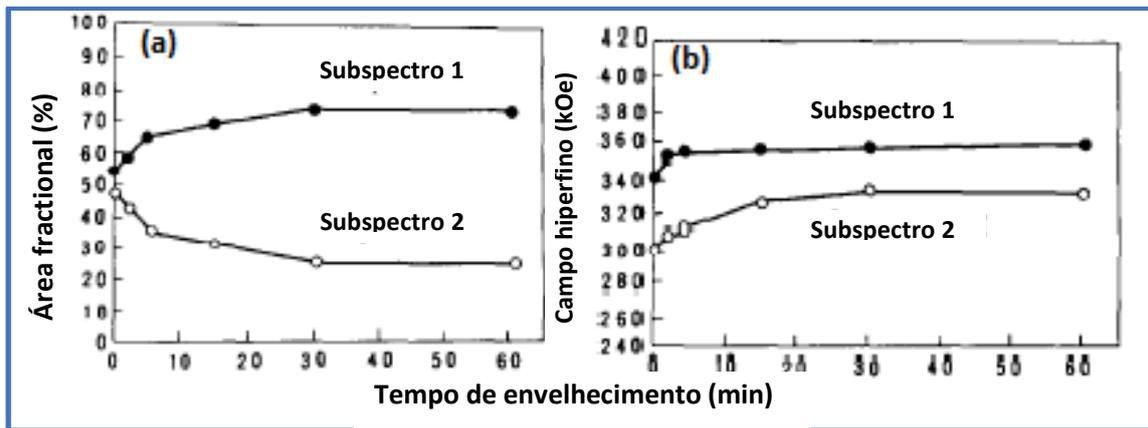


Figura 2.37: Áreas (a) e campos magnéticos hiperfinos (b) dos subspectros 1 e 2, para o aço Maraging-350 envelhecido a 500°C. Adaptado de [44].

Em outros trabalhos, Li *et al* [45, 46] estudaram o aço Maraging-350 envelhecido a 500 e 430°C, variando o tempo de tratamento térmico, e verificaram que as amostras apresentavam características semelhantes às aquelas exibidas na ref. [44]. No entanto, nestes artigos os ajustes dos espectros Mössbauer consideraram a parte magnética como uma superposição de vários subspectros, onde cada subspectro corresponde a uma região com diferentes átomos vizinhos para o ferro (distribuição). Na figura 2.38 estão apresentados os espectros ajustados para as duas temperaturas de envelhecimento. Verifica-se que, a partir de 30 minutos de tratamento térmico, as amostras envelhecidas a 500°C apresentam uma componente paramagnética, correspondente à austenita (revertida), contribuição esta não verificada no envelhecimento realizado a 430°C.

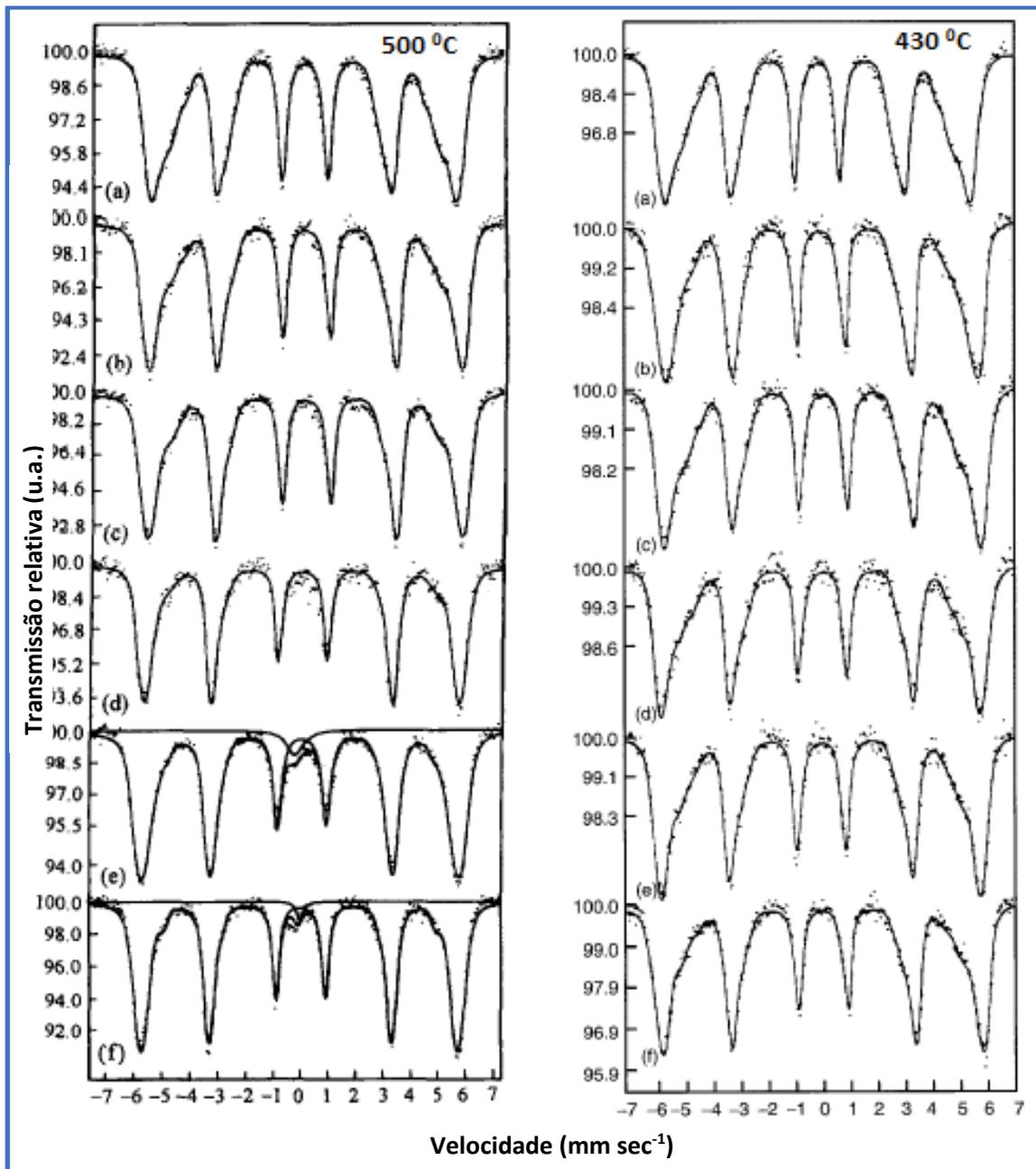


Figura 2.38: Espectros Mössbauer do aço Maraging-350 submetidos aos tratamentos térmicos de solubilização (a) e envelhecimento: 500°C por (b) 2, (c) 5, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 minutos, e 480°C (b) 15, (c) 30 minutos, (d) 1, (e) 2 e (f) 4 horas. Adaptado de [45, 46].

A figura 2.39 apresenta as curvas de distribuição de campo magnético hiperfino para as amostras envelhecidas a 500°C, obtidas por Li *et al* [46]. Segundo os autores, é possível observar que, com o aumento do tempo de envelhecimento, ocorre uma diminuição gradual da área da região de menores campos hiperfinos, i.e., em torno de 300 kOe, enquanto aumenta a área correspondente aos maiores valores de campo (i. e., em torno de 360 kOe). Os

pesquisadores ainda observaram que ambos os picos se deslocam para campos hiperfinos mais altos, devido à migração de átomos de cobalto para próximo dos átomos de ferro. Este mesmo comportamento foi observado para as amostras envelhecidas a 430°C (figura não mostrada).

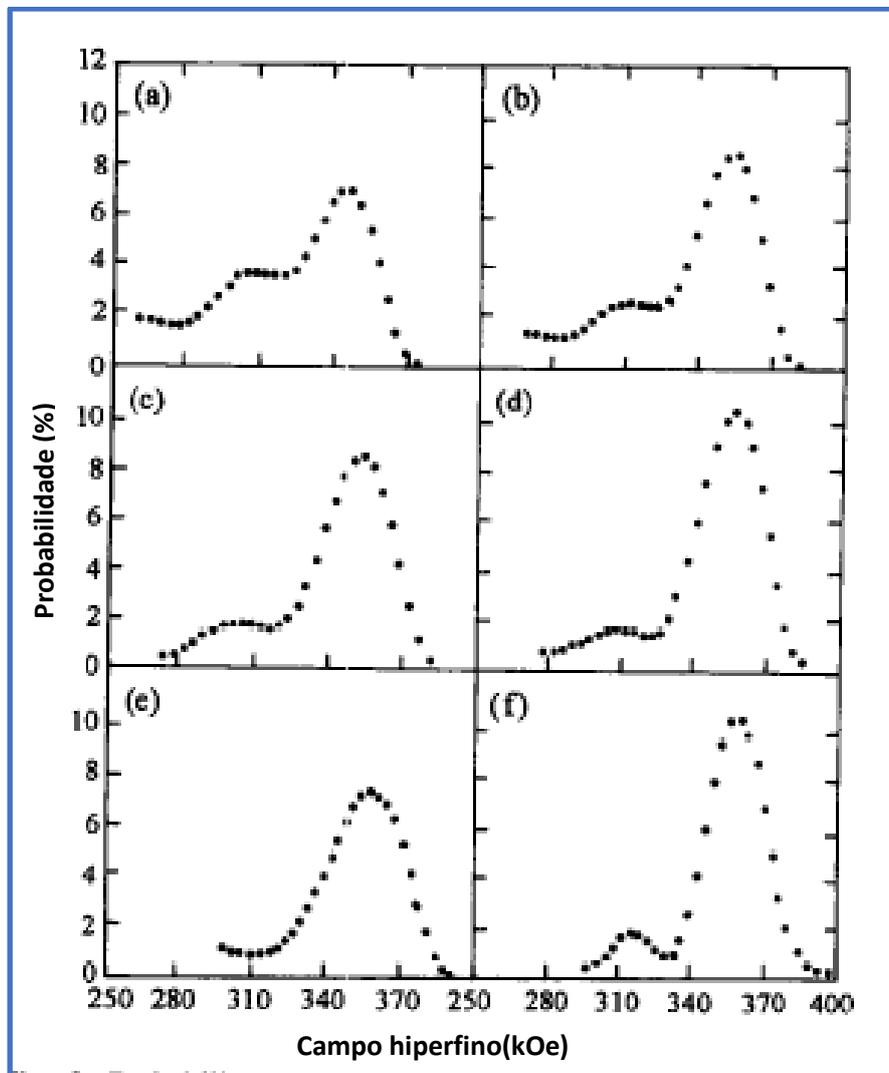


Figura 2.39: Distribuição de campo hiperfino para o aço Maraging-350 envelhecido a 500°C, por diferentes tempos: (a) solubilizada, (b) 2, (c) 5, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 minutos. Adaptado de [45].

O campo hiperfino médio aumenta rapidamente nos estágios iniciais de envelhecimento (figura 2.40), indicando uma redistribuição de átomos neste intervalo de tempo para as duas temperaturas de envelhecimento, isto é, 500 e 430°C. No envelhecimento a 500°C, e para tempos acima de 15 min, ocorre uma diminuição no B_{hf} médio em função da precipitação de compostos intermetálicos,

enquanto que, para as amostras tratadas a 430°C, o aumento de B_{hf} é desacelerado a partir de 1 h de tratamento térmico.

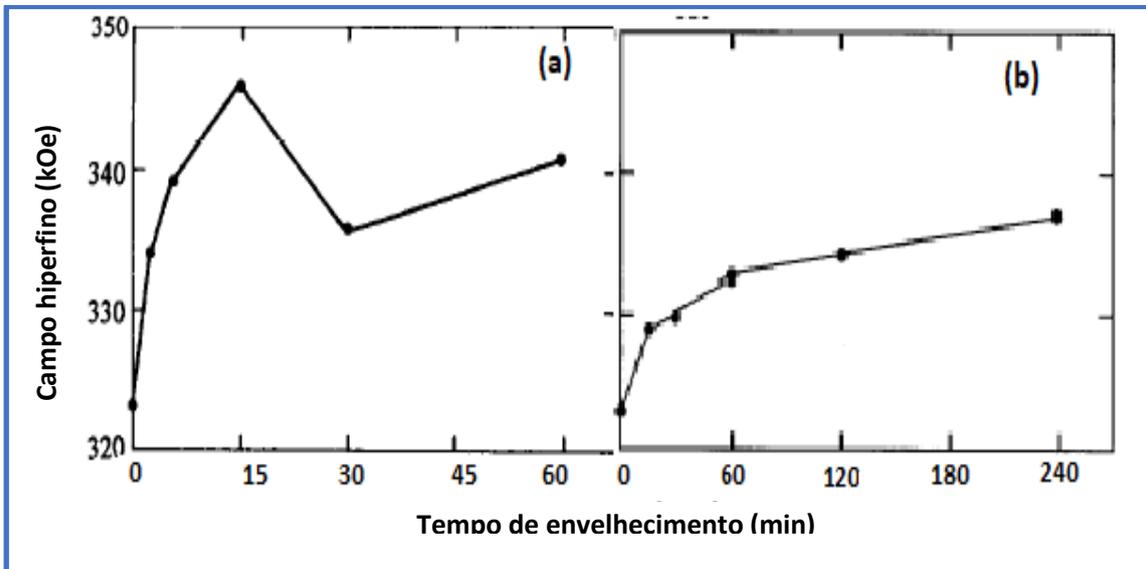


Figura 2.40: Campo hiperfino médio para amostras envelhecidas a 500 (a) e 430°C (b), variando de acordo com o tempo de envelhecimento. Adaptado de [45, 46].

Nunes *et al.* [34, 33] estudaram mais recentemente, o aço Maraging grau 350 com composição $Fe_{18,5}Ni_{12}Co_{4,5}Mo_{1,5}Ti$, solubilizado a 820°C por 1 h e tratado termicamente com temperaturas que variam de 480 a 650°C por 3, 6 e 12 h. O espectro da amostra solubilizada (figura 2.41) revelou-se totalmente magnético, em conformidade com o padrão esperado para a martensita. Este foi ajustado com três sextetos que os autores atribuíram a três vizinhanças diferentes para o ferro, sendo o sexteto 1 atribuído à região rica nos elementos Cobalto e Ni, o sexteto 2, a concentrações intermediárias desses átomos, enquanto que regiões com menor campo magnético hiperfino (sexteto 3) corresponde a uma região rica em Molibdênio e Titânio.

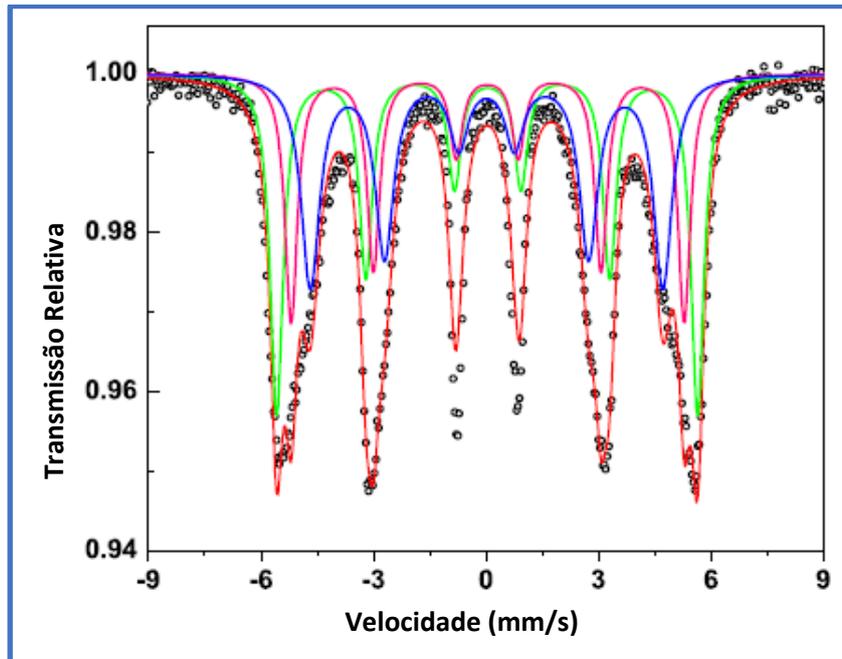


Figura 2.41: Espectro Mössbauer para o aço Maraging-350 solubilizado. Adaptado de [34].

Os espectros de algumas das amostras envelhecidas obtidos por estes autores podem ser visualizados na figura 2.42. Todos eles apresentam um comportamento predominantemente magnético, mais uma contribuição paramagnética (singleto) que aumenta com o tempo e a temperatura. Para as amostras envelhecidas a 480°C (3, 6 e 12h) e 580°C (3, 6 h), a componente magnética foi ajustada com três sextetos, como feito anteriormente para a amostra solubilizada, e um singleto que, de acordo com os autores, corresponde à fase austenita (revertida) e/ou a outros componentes paramagnéticos de compostos intermetálicos formados durante o tratamento de envelhecimento. O envelhecimento a 580°C /12 h, 650°C / 3 e 6 h foi ajustado adicionando uma distribuição de campo magnético hiperfino, visto que, para essas temperaturas e tempos, surgiram “asas” entre as linhas 2(4) e 3(5) nos espectros Mössbauer. Esta contribuição, segundo eles, está relacionada à fração de fase martensita em transformação para a austenita. Isso revela que a reversão da austenita ainda não está completa para essas condições de envelhecimento. No

tratamento a 650°C por 12 h estas “asas” desaparecem, mostrando uma completa reversão para austenita.

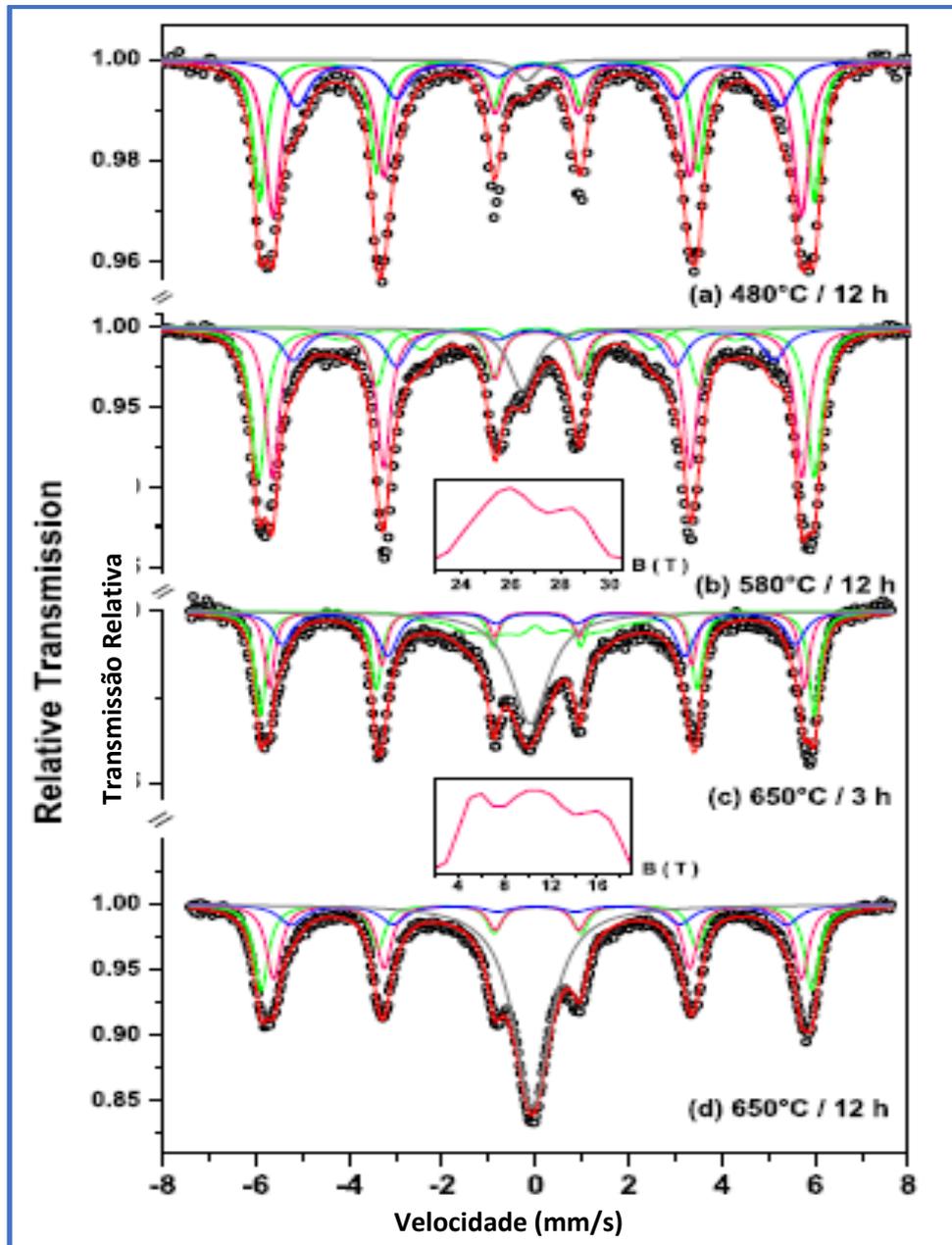


Figura 2.42: Espectros Mössbauer para amostras Maraging-350 envelhecidas a (a) 480°C / 12h, (b) 580°C / 12 h, (c) 650°C / 3 h e (d) 650°C / 12h. Adaptado de [33].

A figura 2.43 mostra a média do campo magnético hiperfino da contribuição magnética das amostras com relação ao tempo de envelhecimento, para todas as temperaturas estudadas. Os valores de campo magnético hiperfino aumentam consideravelmente nas primeiras horas do envelhecimento, para todas as temperaturas, e quanto maior a temperatura, mais substancial é

este crescimento inicial. De acordo com os autores, este aumento indica uma mudança na estrutura cristalográfica da fase martensita que pode ser descrita como um enriquecimento de átomos de Co e/ou Ni ao redor do ferro, o que contribui para o aumento do campo magnético hiperfino.

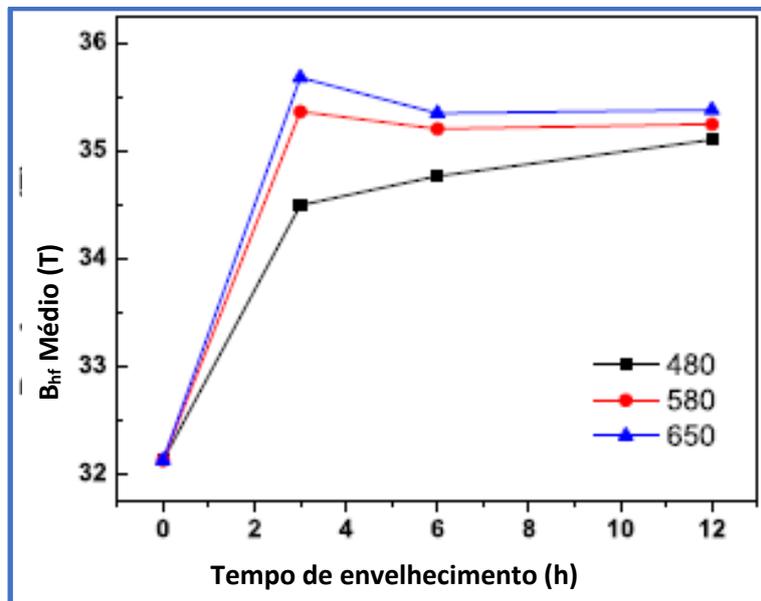


Figura 2.43: Campo hiperfino médio variando com o tempo de envelhecimento para várias temperaturas. Adaptado de [33].

O tratamento térmico de envelhecimento também foi investigado por Yin *et al* [47, 48] em um aço Maraging de composição Fe-19Co-14Mo-10Ni. A liga foi primeiramente solubilizada a 1250°C por 1 h e, posteriormente, envelhecida a 500°C para vários tempos de tratamento térmico (variando de 5 – 60 min). Os espectros Mössbauer das amostras solubilizada e envelhecidas, mostrados na figura 2.44, sugerem uma distribuição aleatória de átomos em torno do ferro, como verificado para os aços Maraging-350 [44]. A largura de linha diminui conforme aumenta o tempo de envelhecimento (figuras 2.44a a 2.44f) e uma componente paramagnética extra aparece quando as amostras são envelhecidas em tempos superiores a 30 min (figuras 2.44e e 2.44f).

O ajuste da parte ferromagnética das amostras foi realizado considerando uma superposição de dois subspectros, o que corresponde a duas regiões

distintas para os átomos de ferro; segundo os pesquisadores, o maior campo magnético hiperfino (B_{hf} em torno de 338 kOe) corresponde à região rica nos elementos Ni e Co e o subspectro com menor campo (B_{hf} em torno de 290 kOe), à região rica em Mo e Ti. Com o aumento no tempo de envelhecimento, a área do subspectro 1 aumenta gradualmente, indicando um aumento dos átomos de ferro nesta região e, conseqüentemente, uma diminuição na área é observado no subspectro 2 (figura 2.45a).

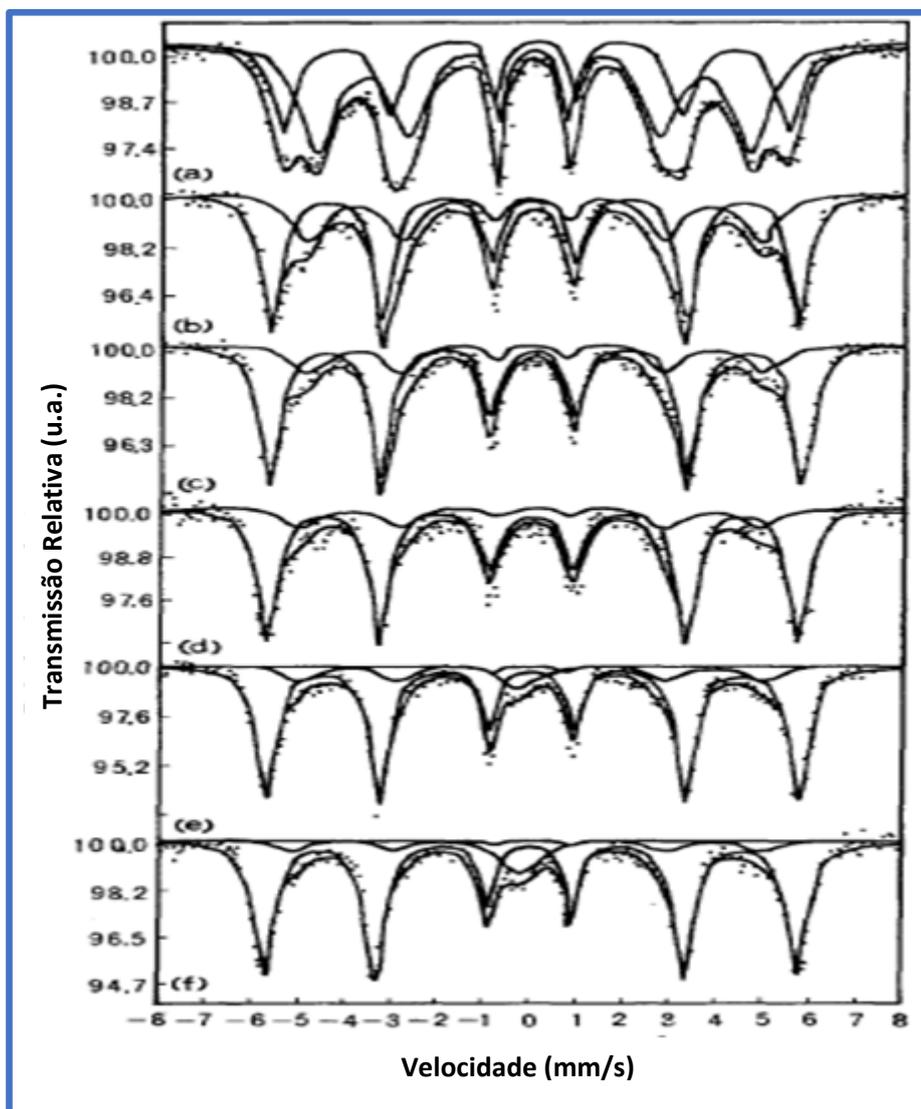


Figura 2.44: Espectros Mössbauer da liga Fe-19Co-14Mo-10Ni tratada termicamente a 500°C para diferentes tempos: (a) amostra solubilizada, (b) 2, (c) 5, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 minutos. Adaptado de [47].

As mudanças no campo magnético hiperfino estão representadas na figura 2.45b. O comportamento do B_{hf} com relação ao tempo de envelhecimento para liga Fe-19Co-14Mo-10Ni é similar ao aço Maraging-350 tratado termicamente nas mesmas condições [44], ou seja, o B_{hf} aumenta rapidamente nas primeiras horas do envelhecimento e, após 30 minutos, não muda muito.

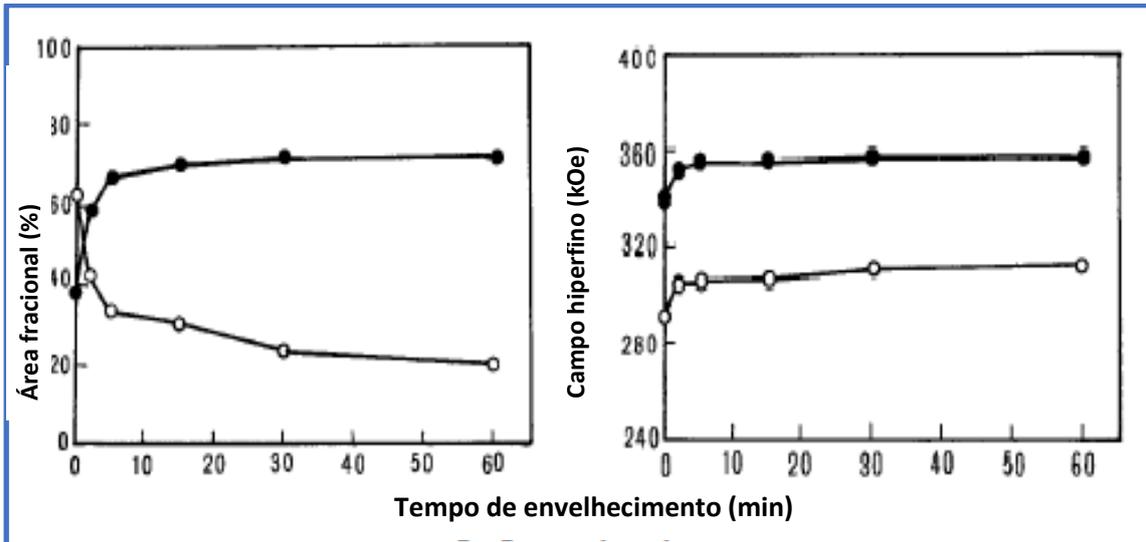


Figura 2.45: Mudanças nas áreas (a) e no campo magnético hiperfino (b) dos subespectros 1 e 2 para a liga Fe-19Co-14Mo-10Ni envelhecida a 500°C. Adaptado de [47].

O ajuste dos espectros Mössbauer realizados na ref. [48] também utilizou uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos para a componente ferromagnética em todas as amostras, solubilizadas e posteriormente envelhecidas a 500°C por diferentes intervalos de tempo (fig. 2.46), como feito anteriormente no estudo para o aço Maraging-350 [45]. A distribuição de campos hiperfinos é mostrado na figura 2.47 para todos os períodos de tratamento térmico. De acordo com os autores, todas as distribuições de campo hiperfino contêm dois picos: um alto e estreito, correspondente ao ambiente com maior número de átomos de Co-Ni, e o outro, apresentando um campo magnético hiperfino com pico mais baixo e largo, relativo ao ambiente rico em Mo-Ti. O pico de B_{hf} menor diminui gradualmente com o tempo de tratamento térmico, como visto anteriormente para amostras Maraging-350 [45].

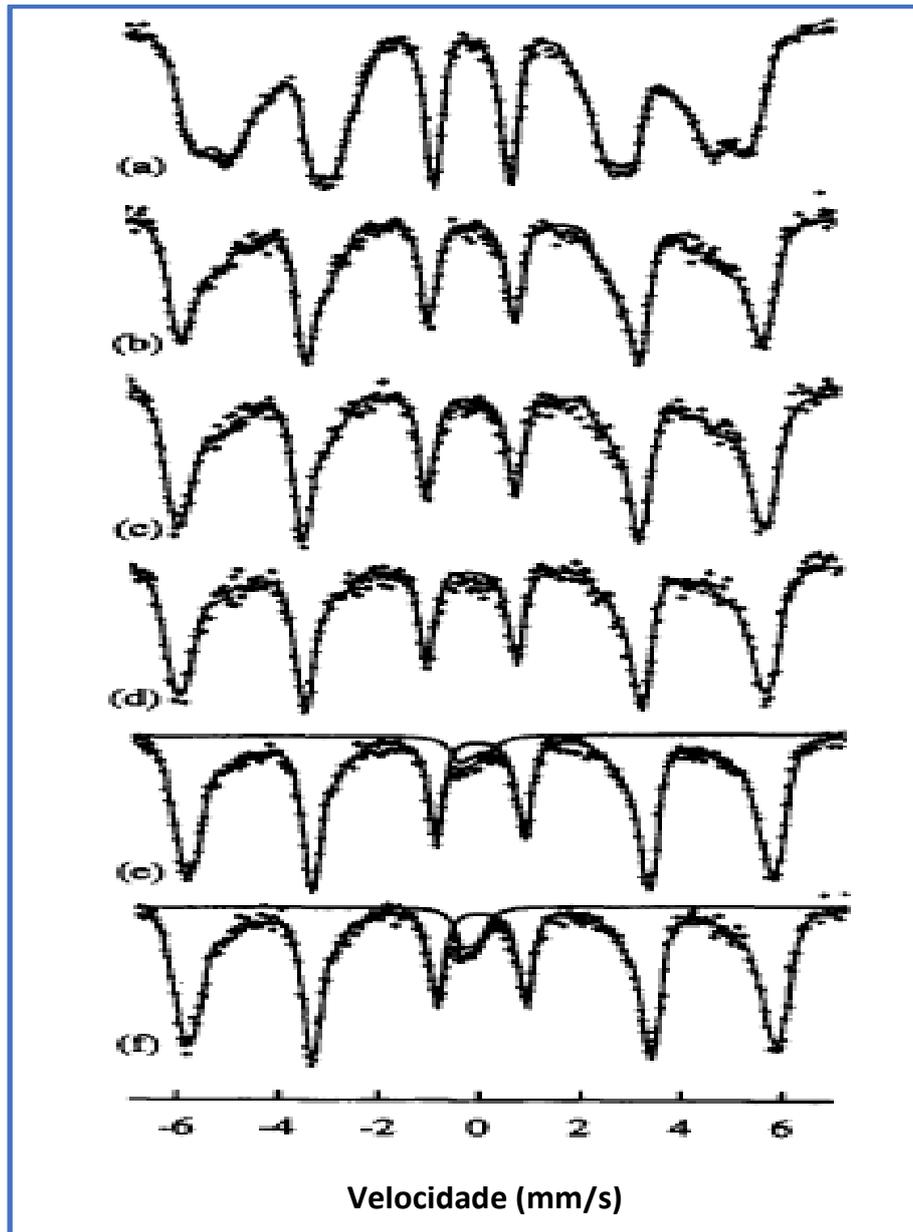


Figura 2.46: Espectros Mössbauer da liga Fe-19Co-14Mo-10Ni submetida aos tratamentos térmicos de solubilização (a) e envelhecimento: 500°C por (b) 2, (c) 5, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 minutos. Adaptado de [48].

O B_{hf} médio aumenta nos estágios iniciais do envelhecimento, indicando uma redistribuição rápida de átomos, desacelerando após 5 minutos e diminuindo para tempos de tratamento superiores a 15 min, devido à precipitação de compostos intermetálicos (figura 2.48).

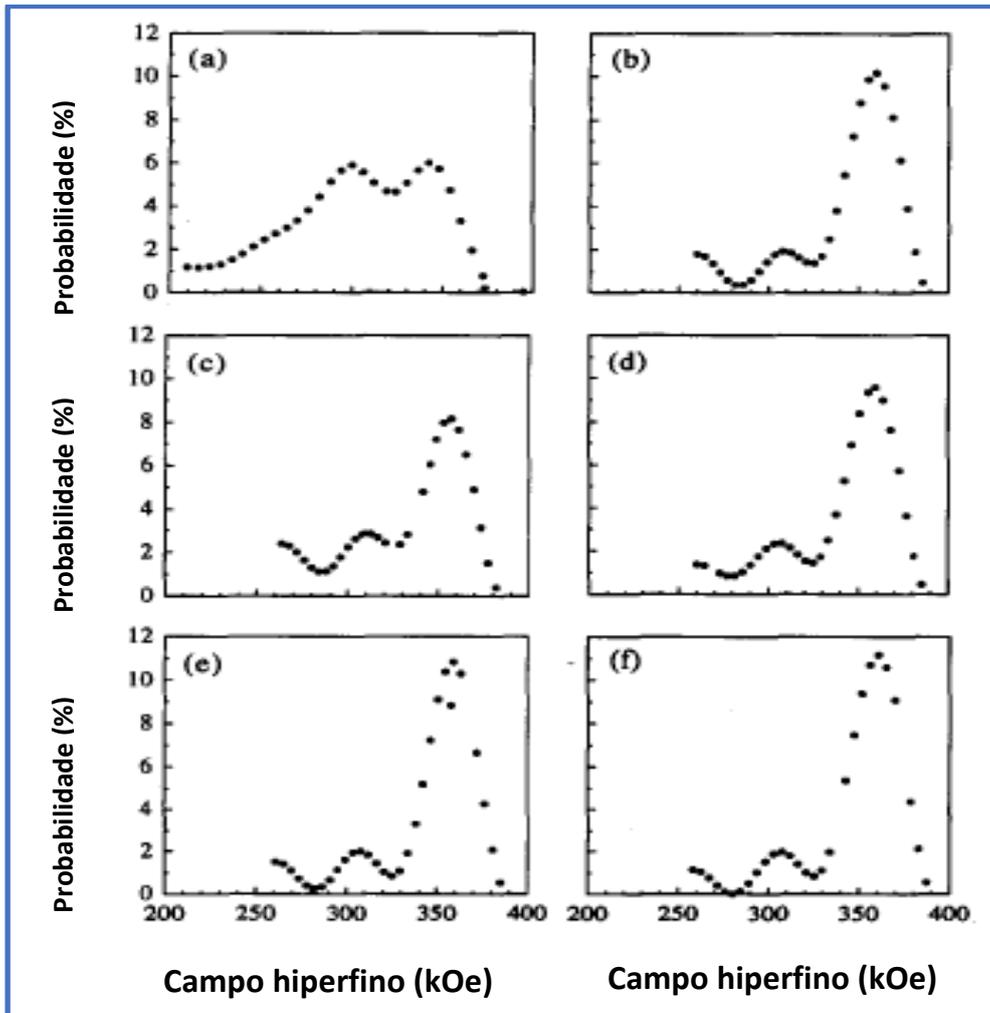


Figura 2.47: Distribuição de campo magnético hiperfino para a liga Fe-19Co-14Mo-10Ni envelhecida a 500°C, para diferentes tempos de envelhecimento: (a) solubilizada, (b) 2, (c) 5, (d) 15, (e) 30 e (f) 60 minutos. Adaptado de [48].

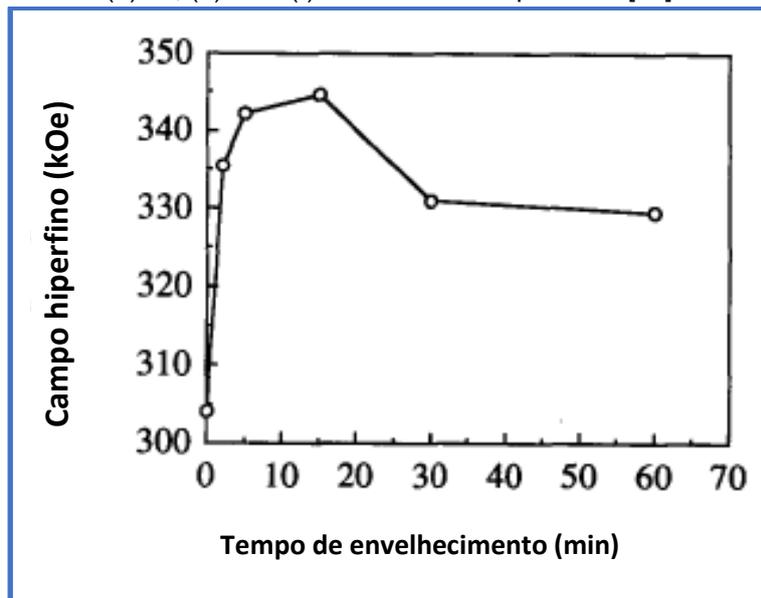


Figura 2.48: Mudança de campo hiperfino médio, variando com o tempo de envelhecimento, para a liga Fe-19Co-14Mo-10Ni. Adaptado de [48].

Capítulo 3 - Descrição Experimental

3.1 Preparação das Amostras

A preparação das ligas tipo Maraging-400 foi realizada no Laboratório de Materiais Especiais da Universidade Estadual de Maringá, a partir dos precursores listados na tabela 3.1 apresentada abaixo:

Tabela 3.1: Precursores utilizados na preparação da liga tipo Maraging-400.

Precursor	Concentração	Marca	Pureza
Fe	Bal.	Alfa Aesar	99,97%
Co	15	Alfa Aesar	99,90%
Ni	13	Alfa Aesar	99,90%
Mo	10	Alfa Aesar	99,95%
Ti	0,2	Alfa Aesar	99,95%

Primeiramente, estes precursores foram individualmente fundidos em um forno a arco, sob atmosfera de argônio (figura 3.1). Posteriormente, foi realizada a junção dos metais, com a seguinte sequência para as fusões: Fe+Ti, Fe-Ti+Co, Ni+Mo e, por fim, Fe-Ti-Co+Ni-Mo. O produto final (total de aproximadamente 1 g por amostra) foi refundido ao menos três vezes, visando maximizar a homogeneidade da liga. Em cada momento do processo de fusão da liga, houve o controle da massa dos elementos fundidos.

A seguir, as amostras foram laminadas a frio ($\phi \approx 1\text{mm}$) e submetidas a tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, ambos realizados em um forno resistivo tubular (figura 3.2), com fluxo de argônio de alta pureza (99,999%).

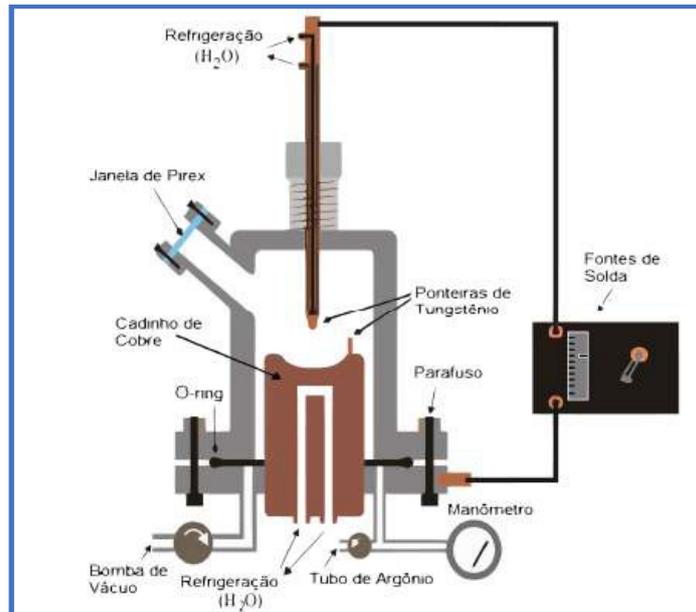


Figura 3.1: Representação do forno a arco utilizado na preparação das amostras.

A solubilização da liga foi feita no campo austenítico, permanecendo tempo suficiente para colocar os elementos de liga em solução sólida, além de promover alívio da tensão residual causada pela laminação [6]. Particularmente, o tratamento térmico para solubilização foi realizado a 1050°C por 1 hora. Em seguida, procedeu-se ao tratamento de envelhecimento, no qual as amostras foram submetidas às temperaturas de 480, 580 e 650°C e tempos de 3, 6 e 12h.

Nos dois casos, o forno foi inicialmente estabilizado na temperatura de tratamento para, então, se posicionar a amostra na região central do tubo. A partir daí, começou-se a contar o tempo de tratamento térmico. No fim de cada tratamento térmico, a amostra foi removida do forno e resfriada naturalmente ao ar em temperatura ambiente.

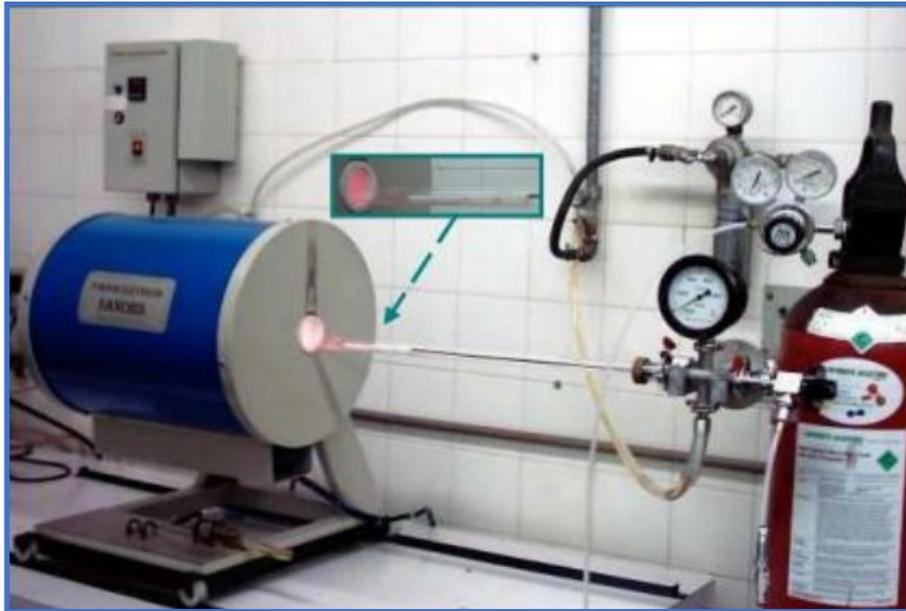


Figura 3.2: Forno tubular utilizado nos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, com atmosfera de argônio. (Sanchis e modelo Especial 1269).

Deste ponto em diante a preparação da superfície das amostras foi feita de acordo com a necessidade das técnicas de caracterização utilizadas neste estudo.

A primeira técnica empregada neste estudo foi a difração de raios X, onde as amostras foram polidas com lixas de granulometria 100 e 400.

Para a espectroscopia Mössbauer, foi necessário diminuir a espessura das amostras para abaixo de 60 μm , tendo como propósito obter uma medida efetiva na geometria de transmissão. Este processo foi realizado utilizando uma lixadeira mecânica (figura 3.3), no qual tomou-se o cuidado de manter toda a superfície com aproximadamente a mesma espessura. Para isto, foram utilizadas sequencialmente lixas de granulometria 100, 360 e 600, que auxiliaram no ajuste fino da espessura. Durante todo o processo, as amostras foram mantidas à temperatura ambiente por resfriamento com água.



Figura 3.3: Lixadeira mecânica utilizada para o ajuste de espessura das amostras.

As amostras para os ensaios magnéticos foram cortadas em formato de discos de aproximadamente 3 mm de diâmetro e espessura menor que 60 μm .

Para a realização das medidas de microdureza Vickers, uma vez que a superfície das lâminas requer um excelente acabamento superficial, as amostras foram lixadas utilizando as lixas de granulometria 100, 220, 360, 400, 600, 1200 e então polidas.

A preparação das amostras para o estudo de microscopia óptica obedeceu à norma ASTM E3-80 [49]. Inicialmente, para facilitar o manuseio das peças e evitar que rasguem as lixas e/ou panos de polimento, as amostras foram embutidas a quente em baquelite. Após este procedimento, realizou-se o lixamento e polimento das amostras, neste processo, utilizou-se álcool como líquido refrigerante, para evitar o empastamento e melhorar o contato com o abrasivo.

Para o polimento, foram utilizados panos com abrasivo (diamante) de 15, 3 e 1 μm , até a obtenção de uma superfície espelhada. As amostras foram

lavadas com água destilada e detergente neutro em banho ultrassônico e secas com acetona, para posteriormente serem atacadas eletroquimicamente.

O principal objetivo do ataque químico foi destacar e identificar características microestruturais e as fases existentes no material.

O ataque utilizado para as amostras submetidas à análise por Microscopia Óptica foi o Marble (10 g CuSO_4 , 50 mL HCL e 50 mL água destilada), obedecendo à norma ASTM E407-70 [50], e o tempo de imersão das amostras variou de 15 a 30 s. Após o ataque, as amostras foram lavadas em água corrente para interromper o processo de corrosão e, em seguida, foram secas com auxílio de álcool e um soprador térmico. As regiões analisadas correspondem à região central das amostras.

3.2 Técnicas de Caracterização

Uma vez preparadas adequadamente, as amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia Mössbauer (EM), técnicas de magnetização, microdureza Vickers, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos com um Difrátômetro convencional (figura 3.4), operando na geometria $\theta - 2\theta$ (configuração de Bragg-Brentano), com a amostra em temperatura ambiente, utilizando as radiações $K\alpha$ do cobalto ($\lambda_1 = 1,788970\text{\AA}$ e $\lambda_2 = 1,792850\text{\AA}$). As medidas foram realizadas com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 8 segundos. As varreduras angulares foram tomadas de 40° até 130° .



Figura 3.4: Difratorômetro de raios X utilizado na análise estrutural (Shimadzu XRD- 6000).

As fases presentes nas amostras foram identificadas nos difratogramas com o auxílio do programa X'Pert Highscore, da Panalytical B.V, do banco de dados do JCPDS PDF [51] e ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) [52]. Posteriormente, com o programa FullProf code12, os difratogramas foram refinados utilizando o método Rietveld [53], o qual permite determinar os parâmetros de rede das fases existentes na liga, bem como a quantificação das mesmas.

O refinamento foi feito considerando o grupo espacial I4 para a fase martensita (α'). Na fase austenítica (γ) foi utilizado o grupo espacial Fm-3m. O composto intermetálico Fe_3Mo_2 foi ajustado com o grupo espacial $R\text{-}3h$. Para o refinamento dos difratogramas, as duas fases, martensita e austenita, foram consideradas com a mesma composição nominal da amostra preparada.

A qualidade do refinamento da estrutura foi avaliada pelos fatores R_p , R_{EXP} , R_{WP} e χ^2 [54, 55, 56, 57], os quais são indicadores significativos da concordância entre o modelo de estrutura cristalina (intensidade calculada) e a estrutura real (intensidade observada). Os dados refinados foram o parâmetro

de rede, as frações molares, a forma do pico e os parâmetros térmicos isotrópicos.

Espectroscopia Mössbauer

A técnica de espectroscopia Mössbauer (figura 3.5) foi realizada em temperatura ambiente para todas as amostras do sistema estudado, tendo como sonda nuclear o ^{57}Fe . Utilizou-se a radiação- γ com energia de 14,4 KeV, emitida por uma fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ de 50 mCi, movimentada na horizontal com aceleração constante. Foram utilizadas lâminas de liga Maraging-400 como absorvedores.



Figura 3.5: Espectrômetro Mössbauer com fonte de ^{57}Fe .

A análise de dados foi obtida com o programa de ajuste NORMOS, que funciona no ambiente DOS e aplica o critério matemático dos mínimos quadrados [58]. As variáveis utilizadas foram o deslocamento isomérico (δ), o desdobramento quadrupolar (Δ), o campo magnético hiperfino (B_{hf}), largura de linha à meia altura (Γ) e a área relativa dos sítios ou componentes. Para algumas

amostras foi aplicada uma distribuição de campo magnético hiperfino. O equipamento foi calibrado com ferro metálico (α -Fe).

Para os aços Maraging, a análise de espectroscopia Mössbauer levou em consideração alguns detalhes específicos de ajuste. Uma vez que as amostras são placas finas, com orientação cristalográfica preferencial e, conseqüentemente, textura magnética (ao qual o processo de envelhecimento possivelmente contribui), foram adotadas as seguintes opções nos procedimentos de ajuste:

- I. As relações A_2 / A_3 dos componentes magnéticos “discretos” de um espectro particular foram restringidas para serem iguais, mas foram parâmetros de ajuste, ao passo que as respectivas proporções A_1 / A_3 mantiveram-se fixas (isto é, igual a 3);
- II. As razões Γ_1 / Γ_2 e Γ_2 / Γ_3 foram consideradas parâmetros livres para cada componente magnético “discreto” presente em um espectro particular, considerando, de forma implícita, a possibilidade de que o componente seja ele próprio uma distribuição a ser determinada em um curto alcance de campo magnético hiperfino.

Microscopia Óptica

A microscopia óptica foi realizada no Laboratório de Caracterização Física do Departamento de Degradação de Materiais, localizado no Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo – Centro Industrial Nuclear de Aramar - CTMSP, e no laboratório de metalografia e tratamentos térmicos (LABMETT) na Universidade Federal Fluminense.



Figura 3.6: Microscópio Óptico. (Zeiss, modelo Axio - Imager M2m)

Ensaio de Dureza

Os testes de microdureza Vickers foram realizados em todas as amostras, solubilizadas e envelhecidas. As medidas foram realizadas no laboratório de conformação mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em um microdurômetro (figura 3.7), utilizando carga de 1 kg e tempo de permanência de 5 s. A região central foi definida como a região preferencial de análise e nela foram realizadas um mínimo de 5 medidas em cada amostra. Para cada conjunto de 5 medidas foram obtidos valor médio e o desvio padrão.

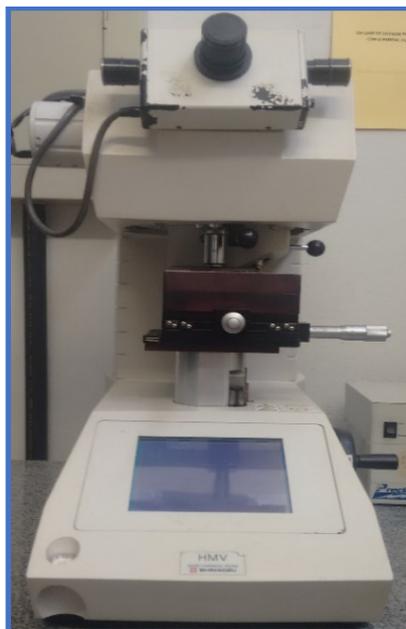


Figura 3.7: Microdurômetro utilizado nas medidas de microdureza Vickers. (Shimadzu HMV-2)

Magnetização

As medidas das propriedades magnéticas apresentadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais (LMCMM) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), usando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) com sensibilidade de 10^{-5} emu (figura 3.8). 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 $0,2^\circ$.

As curvas de magnetização – M (emu / cm^3) – vs. campo magnético aplicado – H_{ap} (Oe) – foram tomadas em temperatura ambiente. Começando com as amostras com magnetização zero, extraíram-se os ciclos de histerese *minor loops* até 500 Oe.



Figura 3.8: Magnetômetro de amostra vibrante utilizado nas medidas de magnetização. (EV9 - Microsense)

A dimensão das amostras pode interferir nos valores de indução residual (B_r), desta forma, o campo magnético efetivo foi calculado, de acordo com a equação 3.1, considerando um fator desmagnetizante.

$$H_{eff} = B - N_d.M \quad (3.1)$$

Onde:

H_{eff} – Campo magnético efetivo (Oe)

B - Indução magnética [G]

N_d - Fator desmagnetizante

M - Magnetização [emu]

Os valores de magnetização e campo magnético são obtidos a partir das curvas de histerese.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

4.1 Difração de raios X e Refinamento Rietveld

Na presente seção, será apresentada a evolução estrutural da liga Maraging-400, solubilizada e tratada termicamente por diferentes tempos e temperaturas.

A figura 4.1 mostra os difratogramas refinados das amostras solubilizada e tratadas termicamente durante 3, 6, e 12 h com temperaturas variando de 480 à 650°C. Os parâmetros para estes difratogramas (i.e., parâmetros de rede e as frações molares das fases) estão apresentados na tabela 4.1.

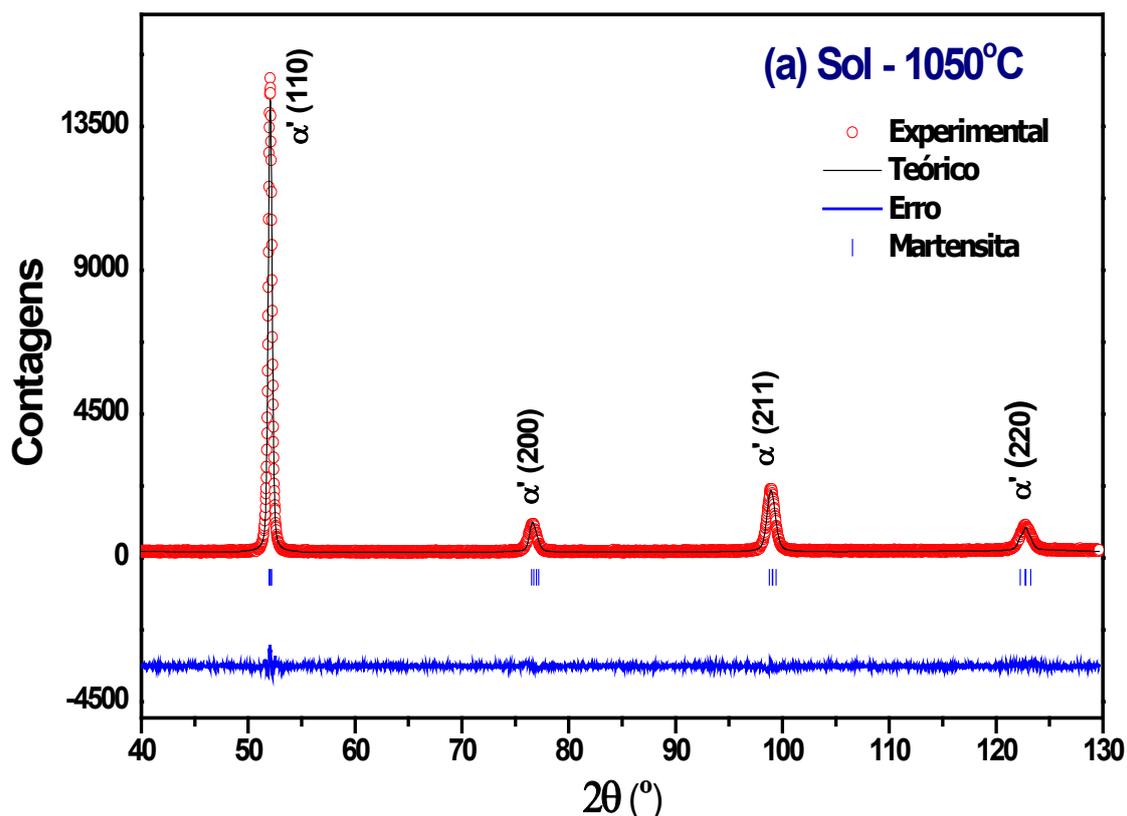


Figura 4.1: Difratogramas e refinamentos Rietveld para as ligas Maraging-400 solubilizada a 1050°C (a) e tratadas termicamente a 480°C por 3 (b), 6 (c) e 12 horas (d) e 580°C por 3 (e), 6 (f) e 12 horas (g), e 650°C por 3 (h), 6 (i), 12 horas (j).

Figura 4.1 – continuação.

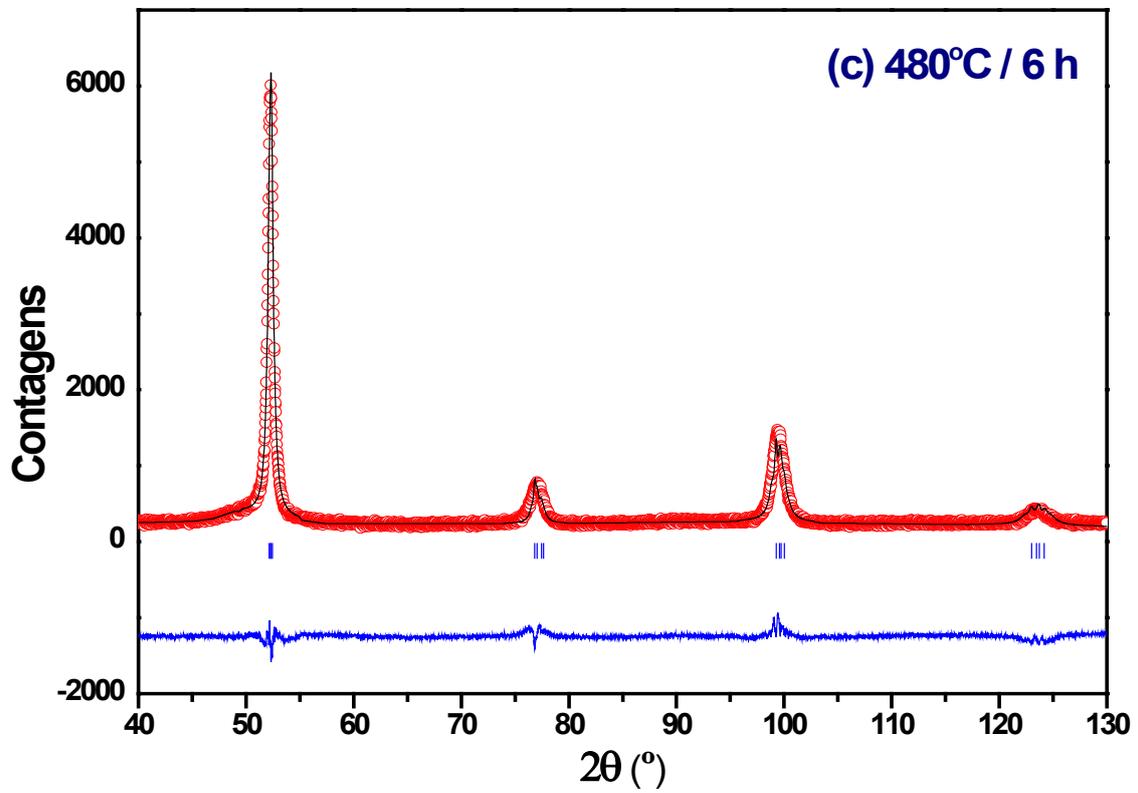
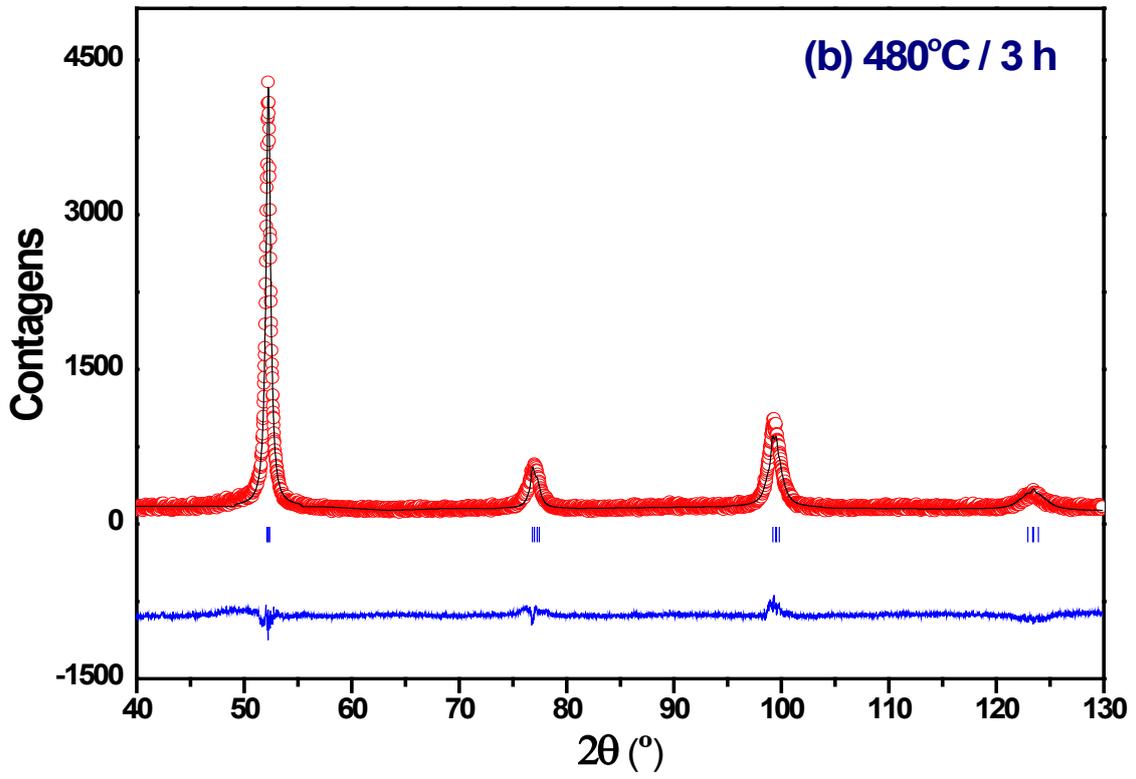


Figura 4.1 – continuação.

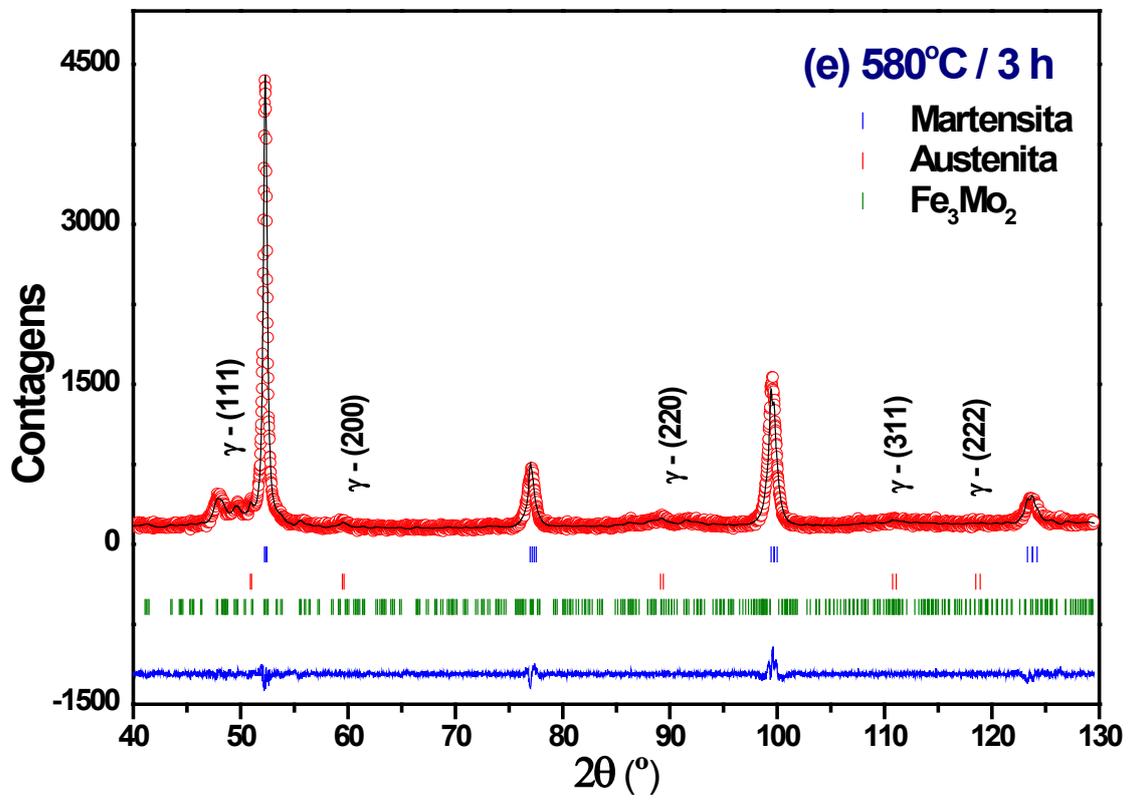
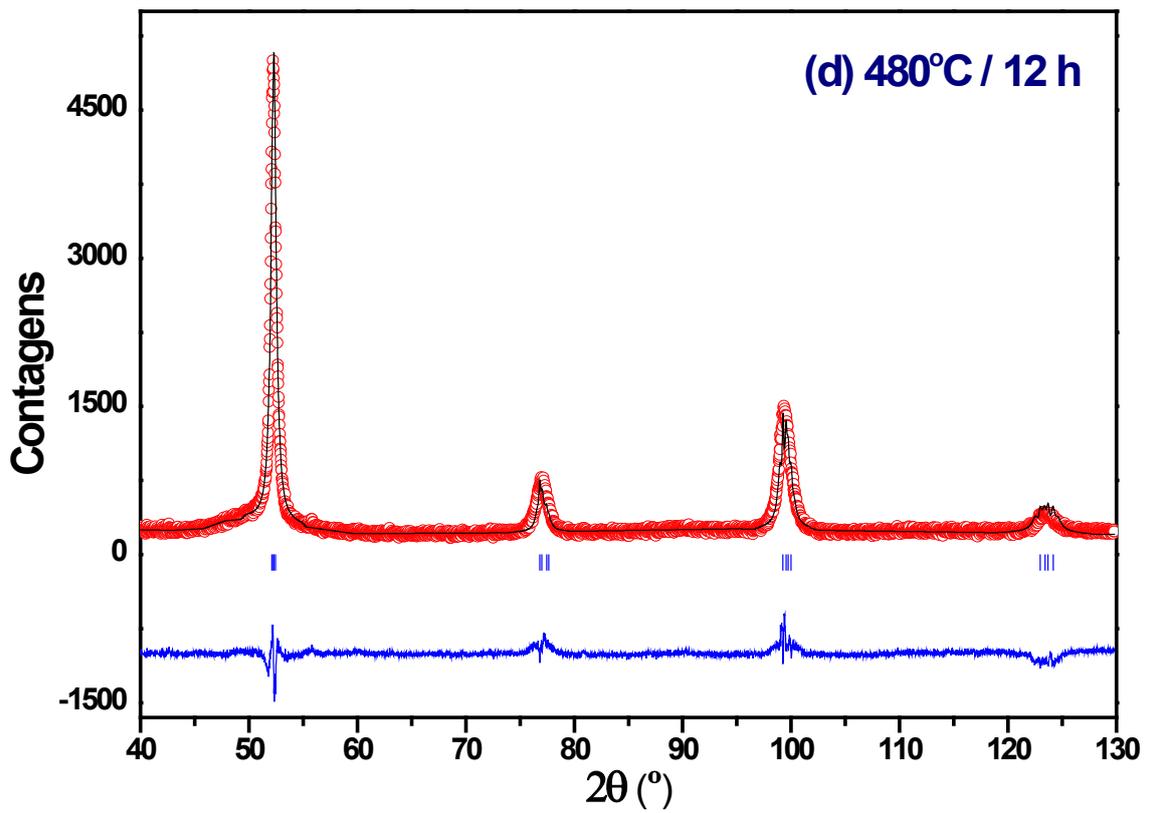


Figura 4.1 – continuação.

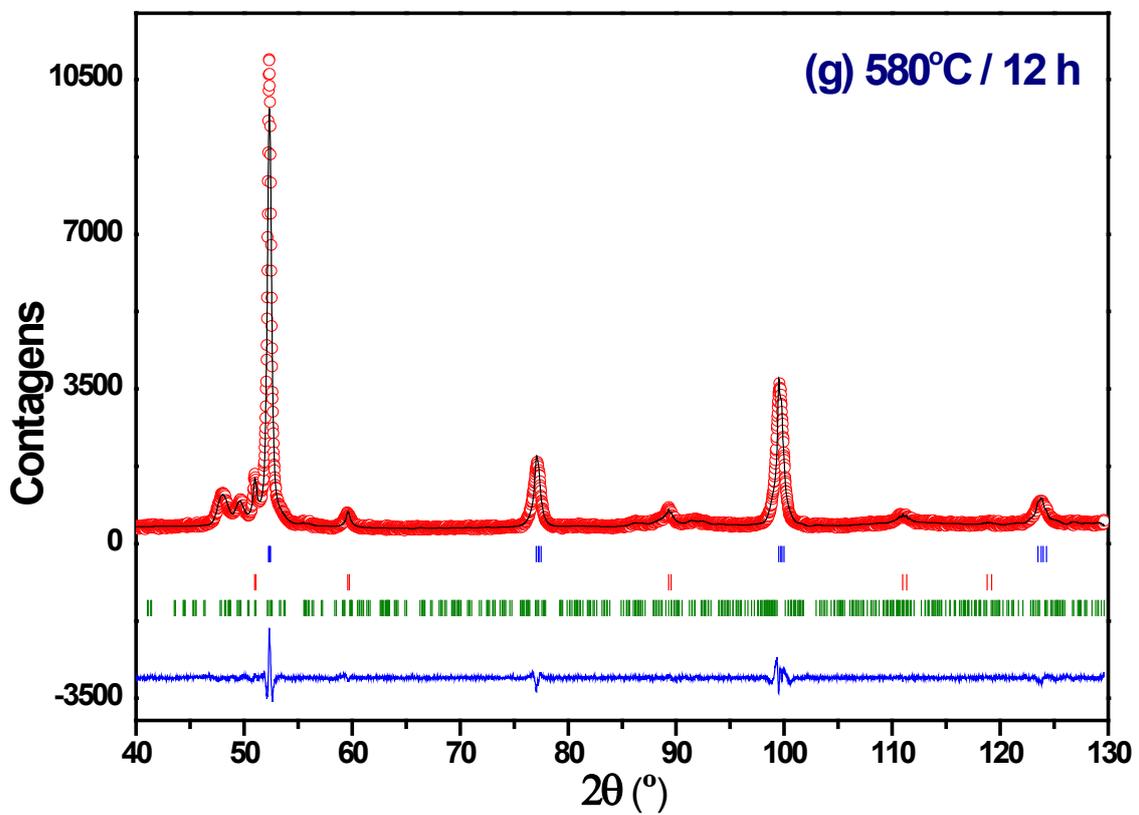
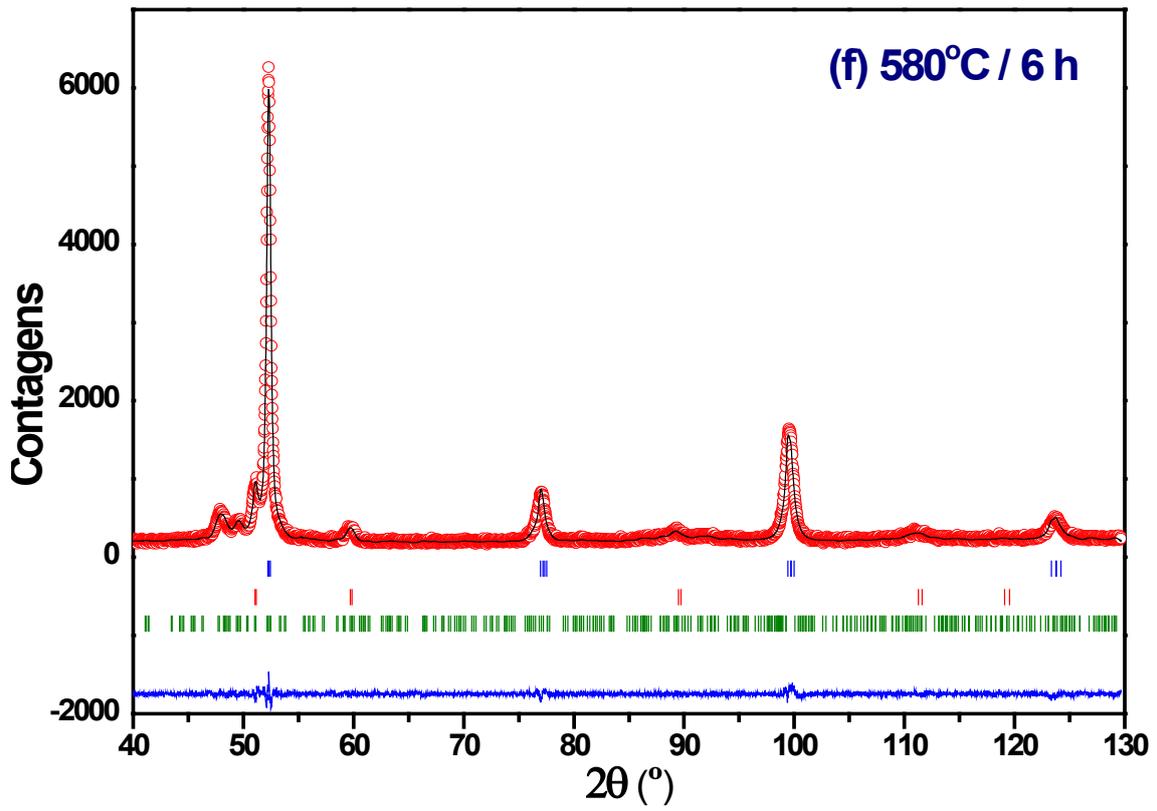


Figura 4.1 – continuação.

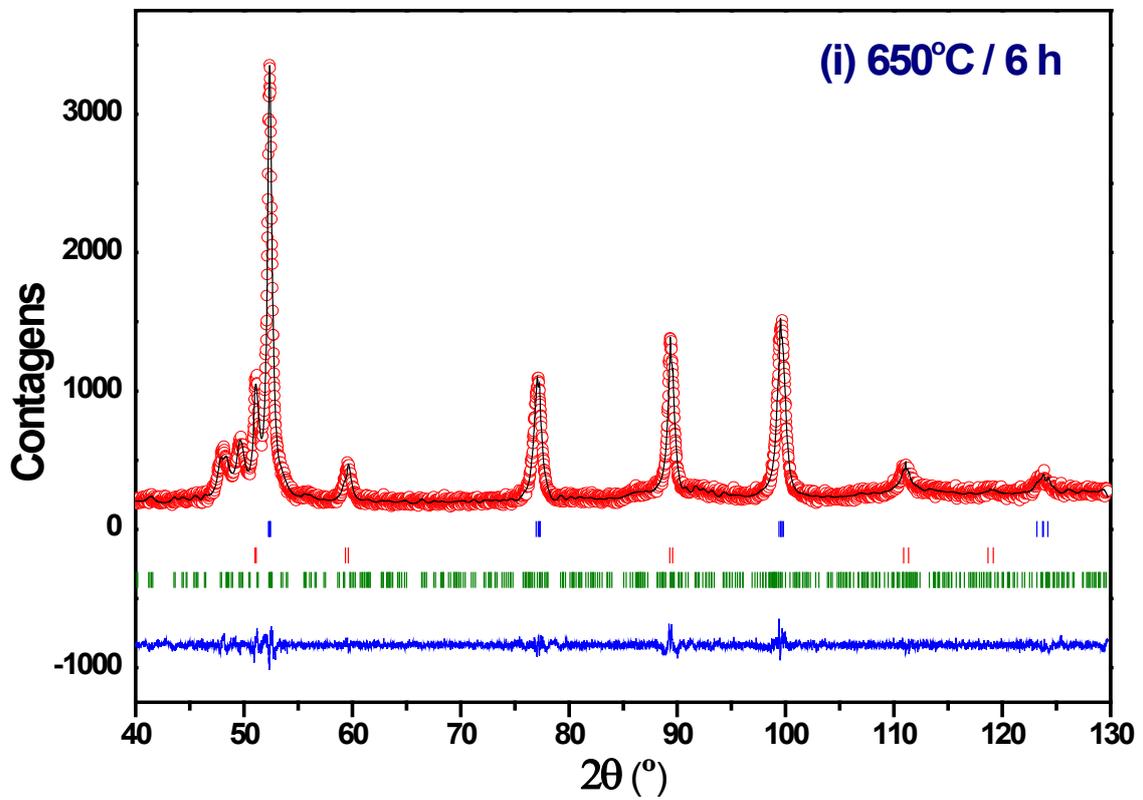
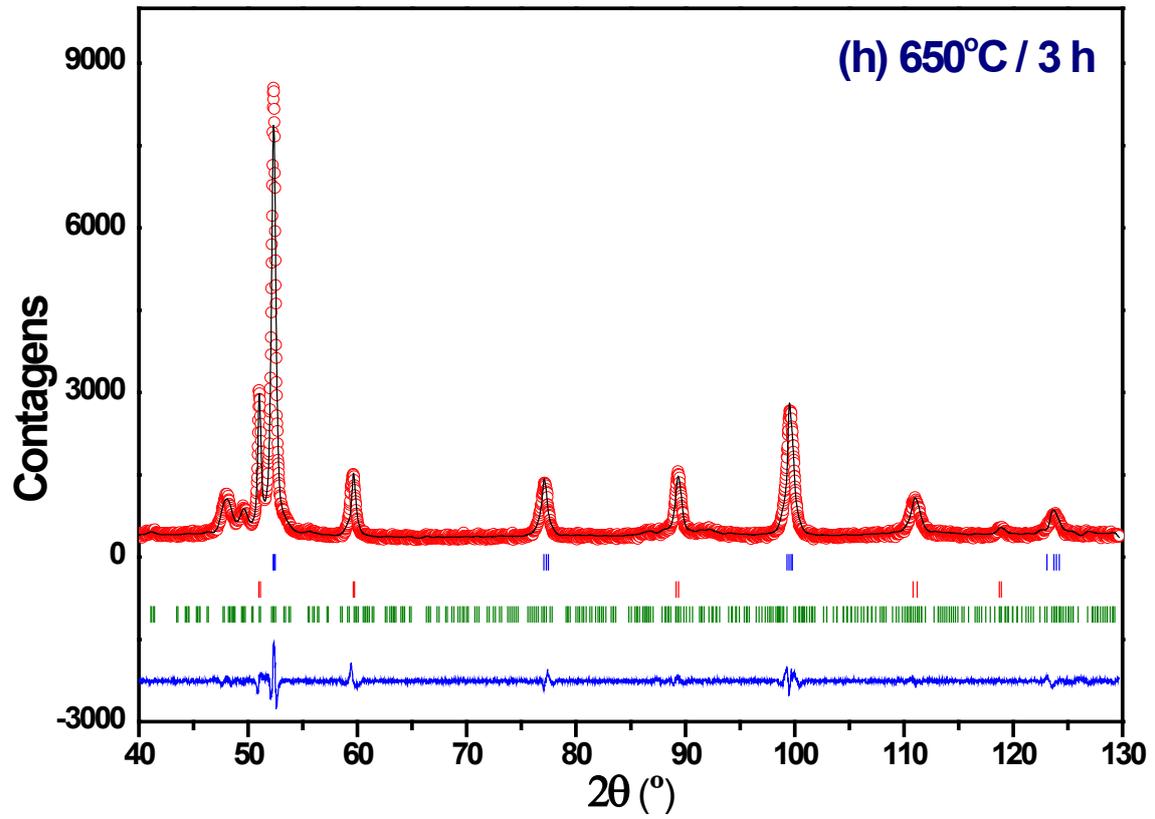
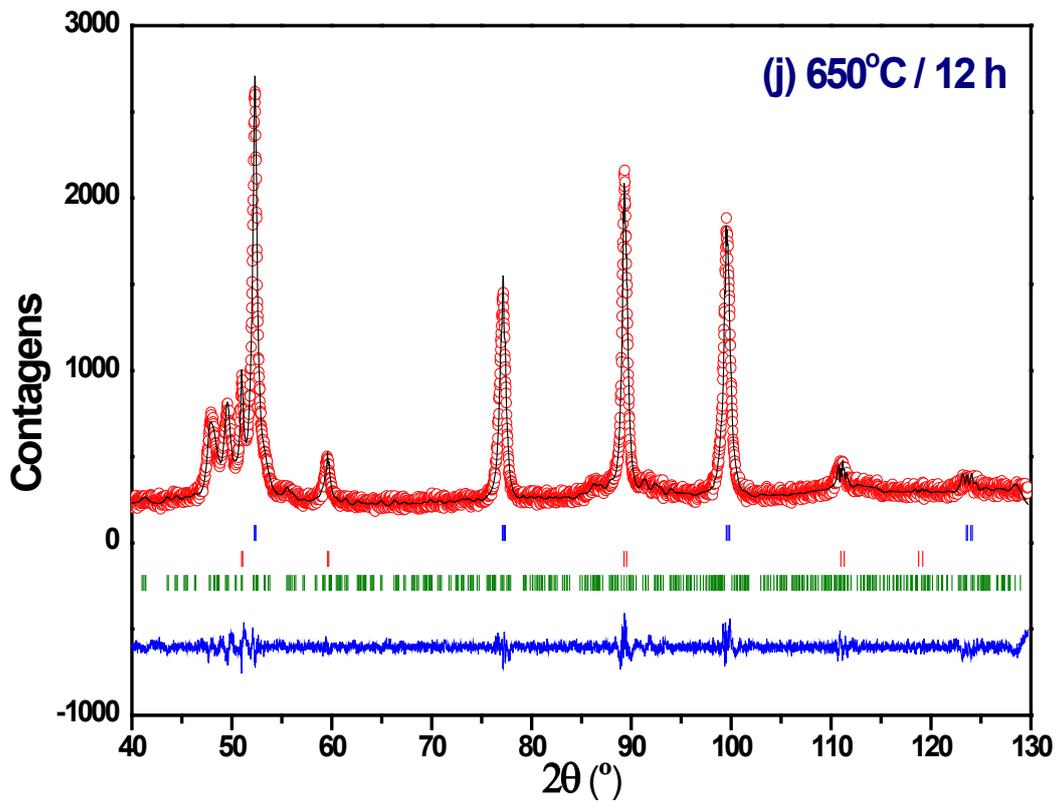


Figura 4.1 – continuação.



Os difratogramas refinados das amostras solubilizada (fig. 4.1a) e envelhecidas a 480°C por 3, 6 e 12 horas (fig. 4.1b, 4.1c e 4.1d) são característicos de uma liga monofásica, cuja estrutura corresponde à fase martensítica (α'). Não foi observado nenhum pico extra correspondente à fase austenita ou a outras fases secundárias para estas temperaturas e tempos de tratamento térmico.

Tabela 4.1: Parâmetros de rede das fases identificadas nas amostras solubilizada e tratadas termicamente. α' = martensita; γ = austenita; μ = Fe_3Mo_2 .

Amostra	Fase	Parâmetros de rede (Å)		Fração de fase (%)	
		$a = b$	c		
Solubilizada	α'	2,8889 (2)	2,8745 (3)	100	
480°C	3 h	2,8782 (3)	2,8637 (5)		
	6 h	2,8790 (3)	2,8597 (4)	100	
	12 h	2,8793 (2)	2,8599 (3)		
580°C	α'	2,8746 (1)	2,8627 (3)	97,7	
	3 h	γ	3,6029 (9)	-	2,3
		μ	10,984 (1)	19,606 (2)	
	6 h	α'	2,8728 (1)	2,8636 (3)	91,0
		γ	3,5923 (4)	-	9,0
		μ	10,977 (1)	19,635 (2)	
	12 h	α'	2,8721 (1)	2,8639 (1)	89,4
		γ	3,6002 (2)	-	10,6
		μ	11,001 (1)	19,575 (1)	
650°C	α'	2,8717 (1)	2,8652 (3)	80,7	
	3 h	γ	3,5997 (1)	-	19,3
		μ	10,991 (1)	19,624 (1)	
	6 h	α'	2,8713 (1)	2,8648 (2)	65,7
		γ	3,5984 (1)	-	34,3
		μ	10,956 (1)	19,605 (1)	
	12 h	α'	2,8717 (1)	2,8685 (1)	51,8
		γ	3,6007 (1)	-	48,2
		μ	11,007 (1)	19,579 (1)	

Para amostras envelhecidas nas temperaturas de 580 e 650°C (figuras 4.1a-j) além da fase martensítica, picos correspondentes a duas fases secundárias também foram identificados. Alguns desses picos correspondem à fase austenita (revertida), geralmente presente nos aços Maraging tratados termicamente para essa faixa de temperatura. Para a identificação dos picos da fase restante realizou-se uma cuidadosa inspeção, por meio da qual se pode relacioná-los ao composto intermetálico Fe_3Mo_2 , chamado neste trabalho de fase μ [59, 60] A precipitação da fase μ no aço Maraging-400 envelhecido já foi relatada anteriormente por Padial [6].

O tratamento térmico de envelhecimento nos aços Maraging induzem a formação de precipitados como o Fe_2Mo (P63/mmc) correspondente a fase de Laves, Fe_7Mo_6 , Ni_3Mo , entre outros indicados na tabela 2.4, geralmente detectados experimentalmente por TEM (EDS e difração de elétrons) [59]. No entanto, nenhum desses precipitados foi detectado por difração de raios X, o que pode ser devido a pequena fração de volume com que eles se apresentam. Vários testes foram feitos para refinar os difratogramas da fase residual, entre eles considerando a estrutura da fase de Laves e o grupo espacial R-3mh, atribuído ao composto intermetálico Fe_7Mo_6 [59], ambos sem sucesso. Por outro lado, o grupo espacial R-3h correspondente a fase μ funcionou completamente. Pode ser observado visualmente, pelos difratogramas refinados, quantidades significativas de fase μ para amostras envelhecidas a 580 e 650°C.

Além do ferro e do molibdênio, esta fase romboédrica pode ser composta de níquel e cobalto, uma vez que as fases isoestruturais também são encontradas nos diagramas de fases Co-Mo e Fe-Co-Mo [61, 62]. A estrutura R-3h apresenta muitos sítios diferentes e não temos um critério plausível para

estabelecer os números de ocupação desses sítios. Por isso, não foram considerados os átomos para a fase μ no procedimento de refinamento e, conseqüentemente, não foram obtidas frações molares para esta fase. Desta forma, as frações molares listadas na tabela 4.1 são correspondentes às fases austenita e martensita.

Considerando os parâmetros de rede da fase martensita, pode-se observar que eles mudam ligeiramente de uma amostra para outra. No entanto, como uma tendência geral, a e c diminuem mais abruptamente para as amostras tratadas termicamente durante 3 h e permanecem mais ou menos constantes para tempos de envelhecimento mais longos (figuras 4.2^a e 4.2^b). Verifica-se que o efeito de diminuição dos parâmetros de rede para a e c é mais pronunciado para envelhecimentos a 650°C, o que pode ser atribuído à perda do teor de molibdênio na martensita, como consequência direta da precipitação da fase μ .

Possivelmente, outros compostos que contêm Mo podem ter precipitado (por exemplo, Ni_3Mo), embora em quantidades menores, como observado anteriormente, mesmo em aços Maraging-350 envelhecidos [26]. Em comparação com aqueles determinados para amostras comerciais de Maraging-350 [33], os parâmetros de rede da fase martensita aqui obtidos são um pouco maiores, isso, em consequência da maior concentração de átomos de maior tamanho na liga Maraging-400.

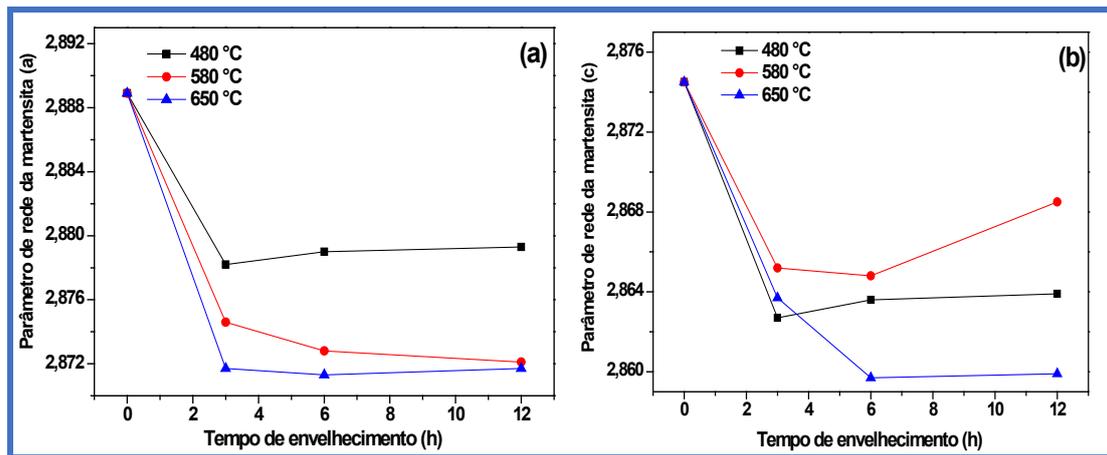


Figura 4.2: (a) Parâmetros de rede a e (b) c, da fase martensítica em função do tempo e da temperatura de envelhecimento para o aço Maraging-400.

A evolução da distorção tetragonal correspondente a fase martensítica, com relação ao tempo de envelhecimento, pode ser avaliada pela relação c/a , como mostrado na figura 4.3.

A relação c/a diminui para envelhecimentos a 480°C, quando comparados com os parâmetros obtidos para a liga solubilizada, o que revela algum rearranjo atômico nesta temperatura. Para o envelhecimento a 580°C, c/a aumenta monotonamente, mostrando evidência de saturação em 12 h. Em 650°C, esta proporção atinge 0,9989 com 12 horas de tratamento térmico, revelando uma fase martensítica quase cúbica. É claro que os tratamentos térmicos podem produzir precipitação de compostos intermetálicos de cobalto, níquel e molibdênio, isso não elimina a distorção da simetria cúbica.

Os parâmetros de rede obtidos para a austenita e para a fase μ são, em geral, consistentes com os valores reportados anteriormente [26]. Estes variam, embora ligeiramente, com o tratamento de envelhecimento, como se verifica na tabela 4.1.

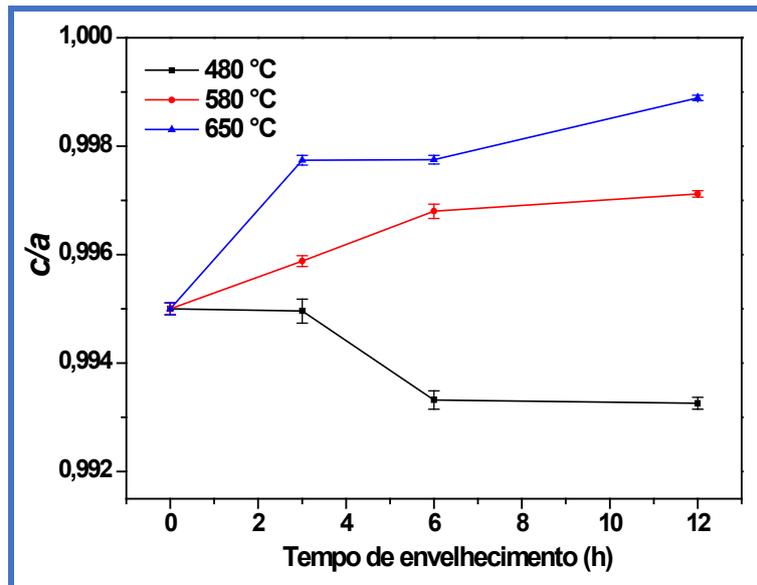


Figura 4.3: A relação c/a versus tempo de envelhecimento, para a fase martensita, em amostras de aço Maraging-400 envelhecidas a diferentes temperaturas.

A fração da fase austenita em função do tempo e da temperatura de tratamento térmico é apresentada na figura 4.4. Como dito antes, nos tratamentos térmicos a 480°C não foi observada austenita revertida. No entanto, a reversão da austenita acontece para temperaturas, acima de 580°C e 650°C, aumentando com o tempo de tratamento térmico. Um máximo de austenita revertida (48 %) foi observado com o tratamento de 650°C por 12 horas.

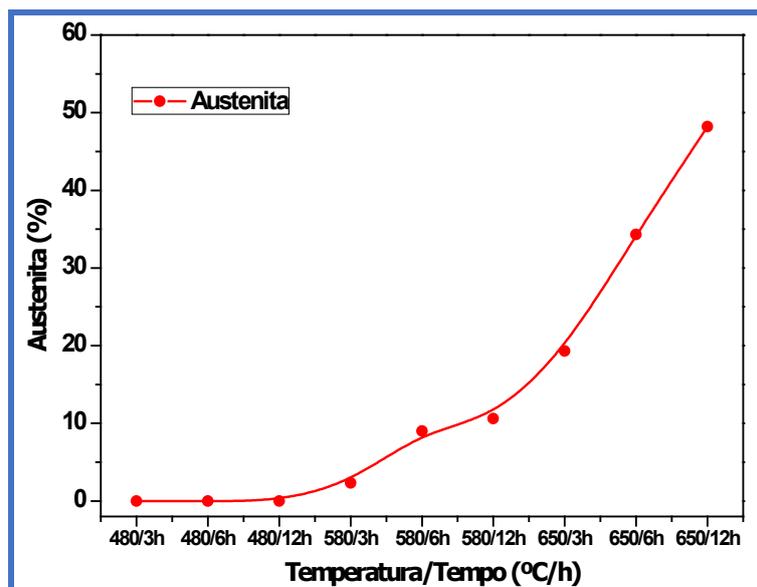


Figura 4.4: Fração de austenita em função do tempo e da temperatura de tratamento térmico para amostras de aço Maraging-400.

4.2 Espectroscopia Mössbauer

A figura 4.5 mostra os espectros Mössbauer das amostras solubilizada e envelhecidas a 480, 580 e 650°C, pelos tempos de 3, 6 e 12 h.

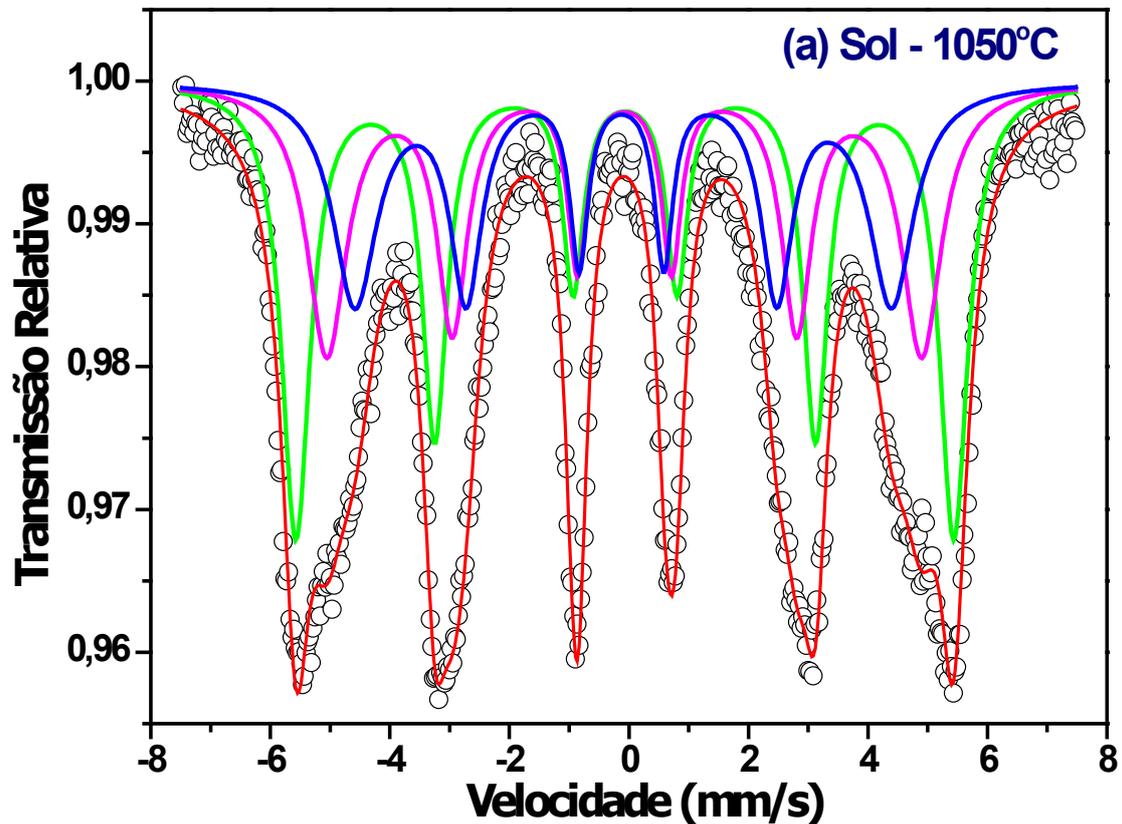


Figura 4.5: Espectroscopia Mössbauer para as ligas Maraging-400 solubilizada a 1050°C (a), e tratadas termicamente a 480°C por 3 (b), 6 (c) e 12 horas (d), 580°C por 3 (e), 6 (f) e 12 horas (g), e 650°C por 3 (h), 6 (i) e 12 horas (j).

— Sexteto 1; — Sexteto 2; — Sexteto 3 / Distribuição; — Singeto.

Figura 4.5 – continuação.

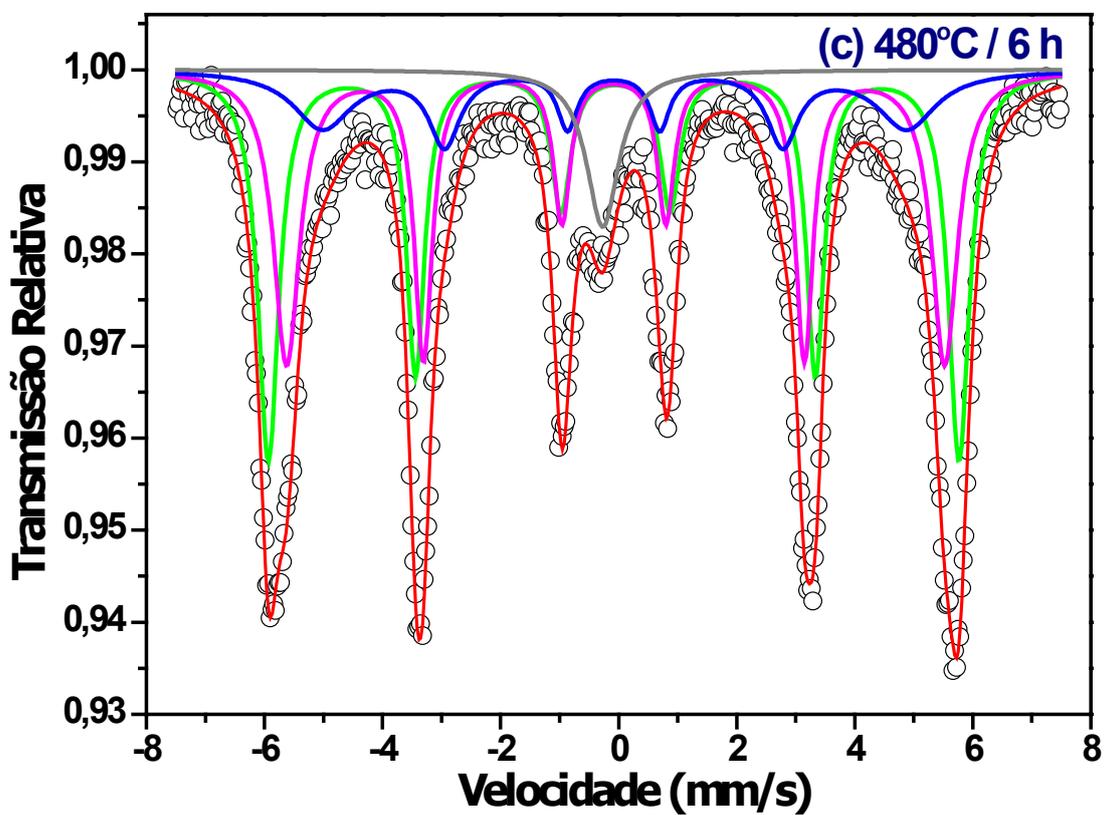
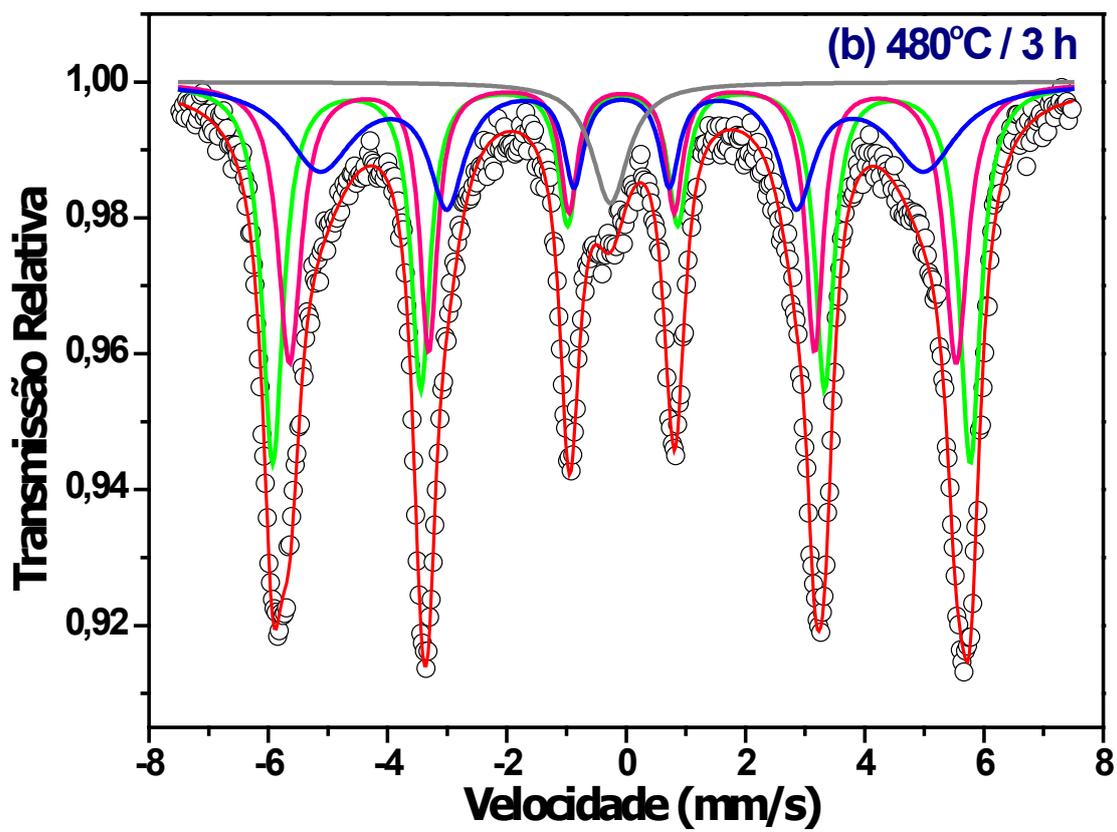


Figura 4.5 – continuação.

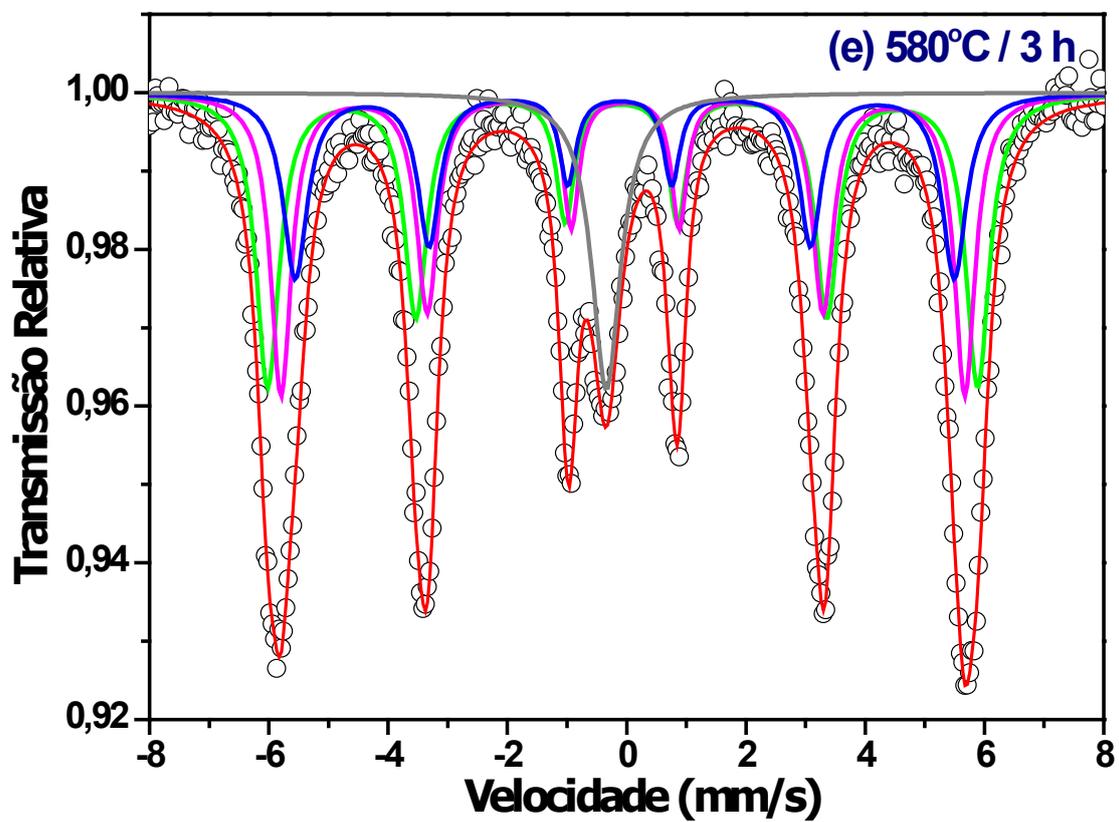
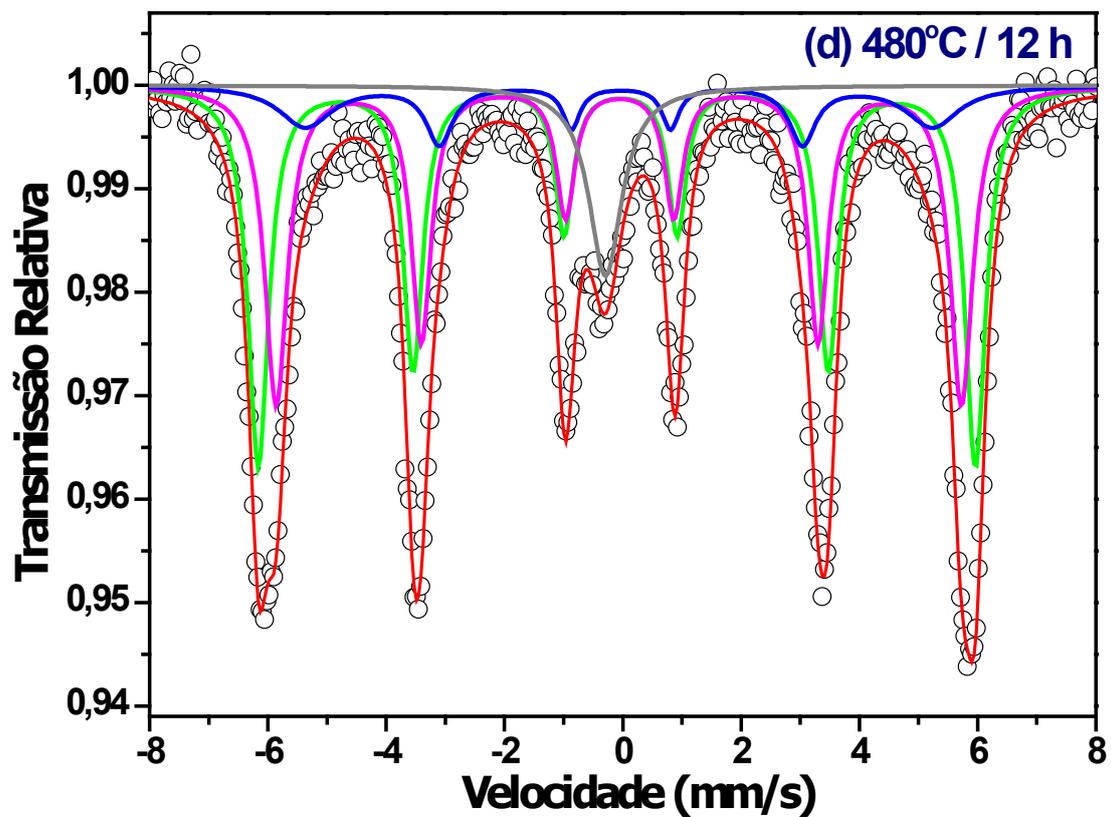


Figura 4.5 – continuação.

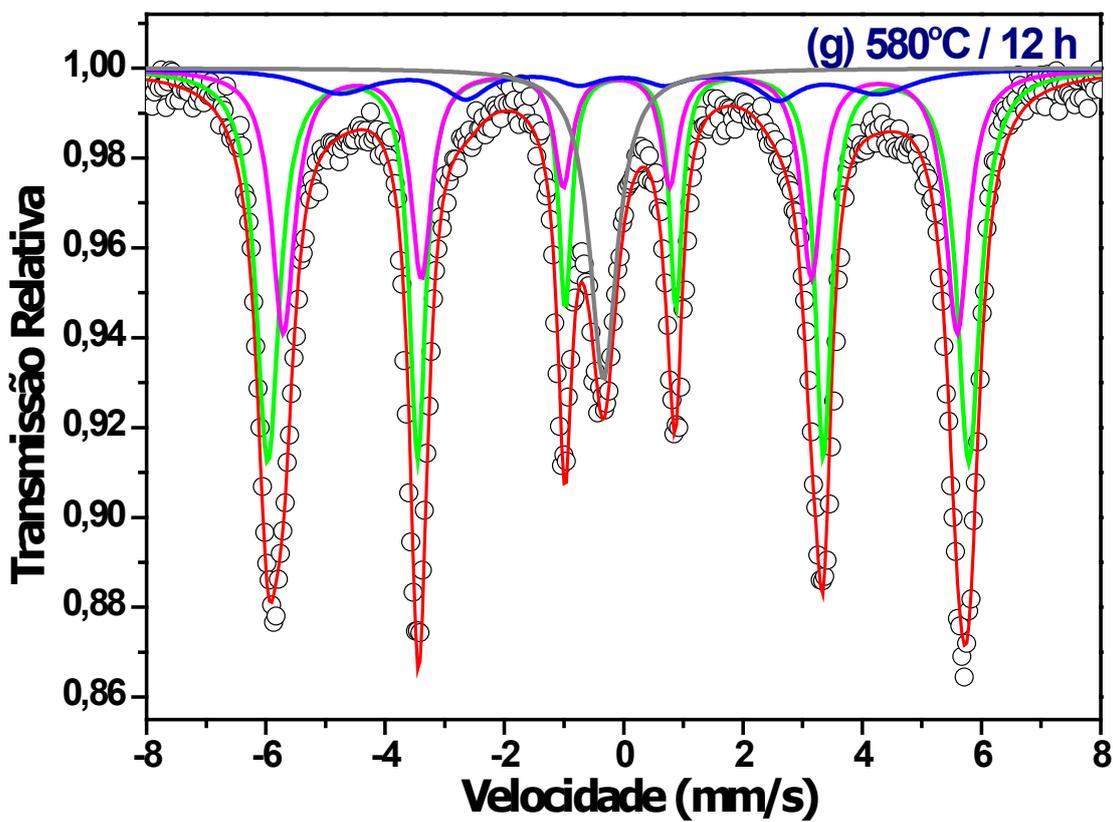
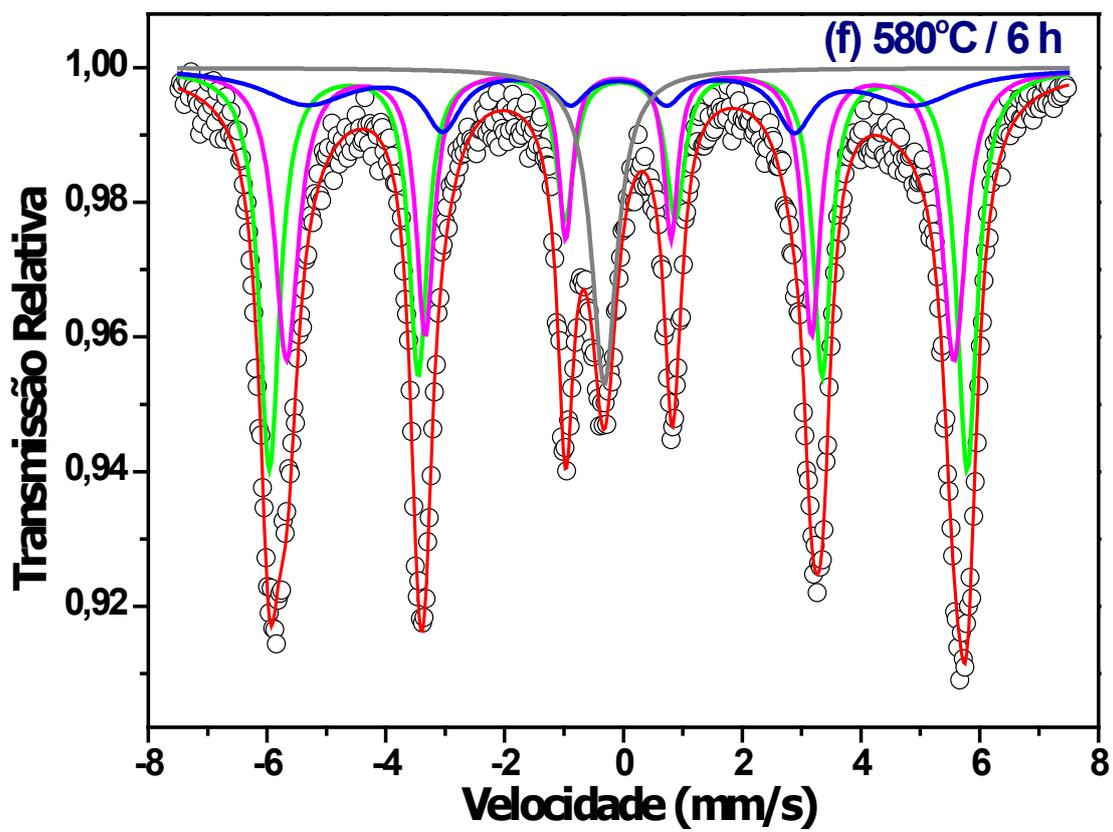


Figura 4.5 – continuação.

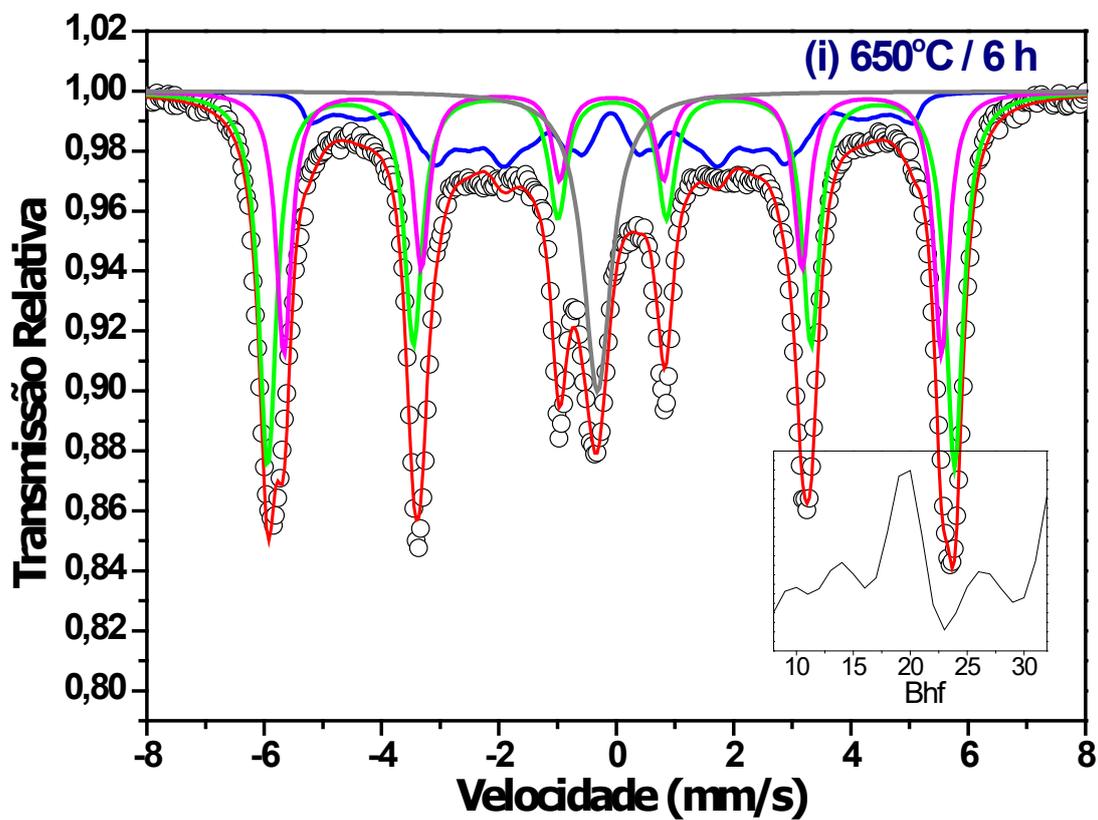
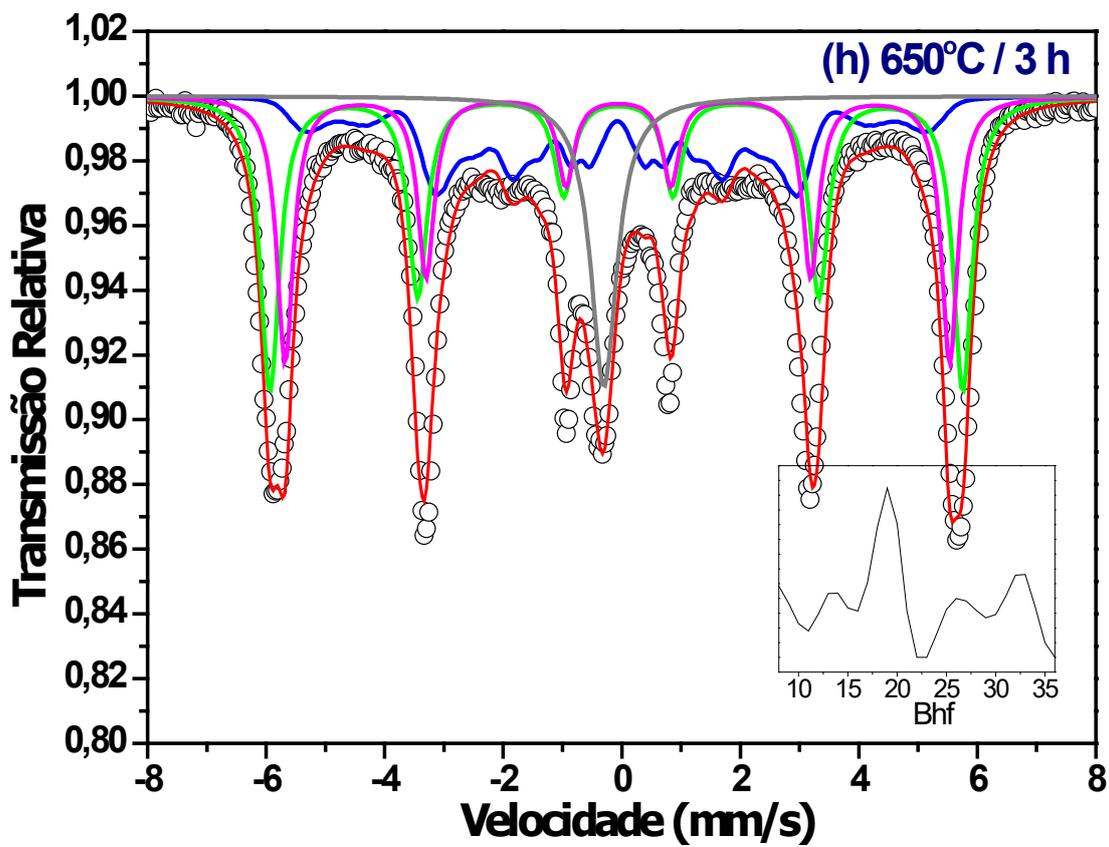
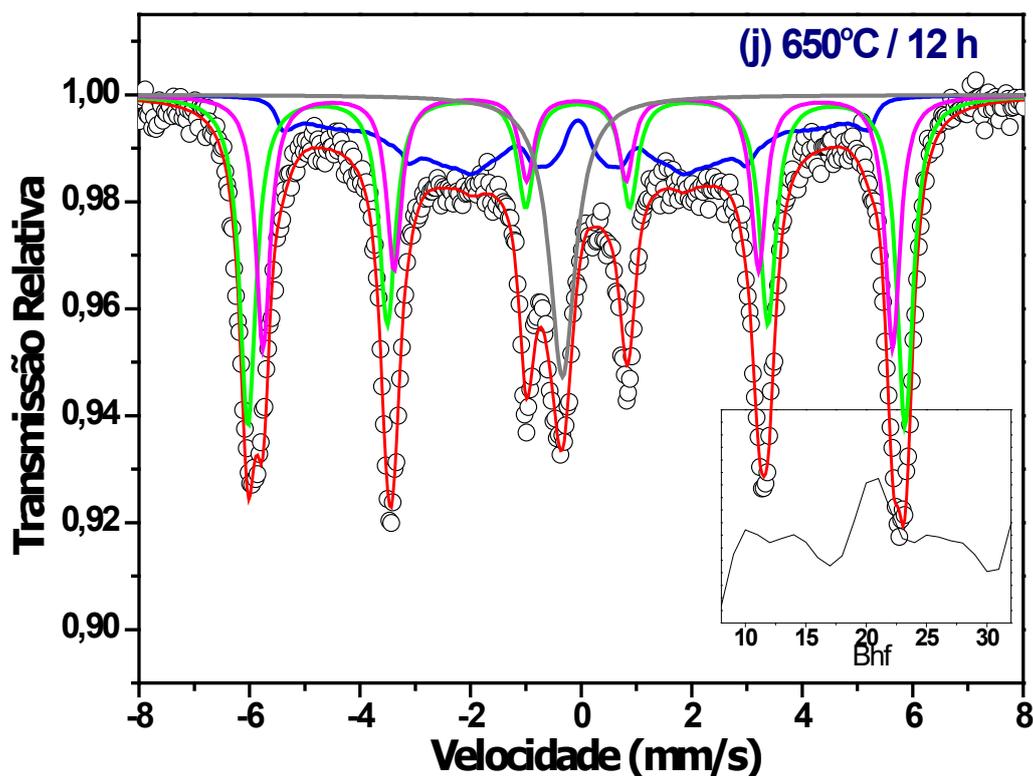


Figura 4.5 – continuação.



O espectro Mössbauer da amostra solubilizada, representado na figura 4.5a, mostra somente contribuições magnéticas, semelhante a outros aços Maraging solubilizados [34, 46, 45]. Com base no difratograma de raios X e em trabalhos anteriores sobre o aço Maraging-350, na mesma condição de tratamento térmico, este padrão é atribuído à fase martensita [34].

A presença de diferentes componentes magnéticas hiperfinas indica que o ferro possui diferentes vizinhanças atômicas na martensita, apesar da homogeneidade da liga. Para o ajuste do espectro Mössbauer, foram utilizados três sextetos discretos. A mesma metodologia de ajuste foi adotada para a amostra comercial de aço Maraging-350 solubilizado [34]. Os parâmetros hiperfinos e as áreas subspectrais para esta e outras amostras caracterizadas nesta investigação são mostradas na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para amostras de aço Maraging-400 solubilizada e envelhecidas.

Amostra	Sítio	δ (mm/s) ($\pm 0,01$)	2ε (mm/s) ($\pm 0,01$)	B_{hf} (T) ($\pm 0,2$)	Γ (mm/s) ($\pm 0,02$)	Área (%) ($\pm 0,5$)	
Solubilizada	Sexteto 1	0,04	0,00	34,1	0,43	38,7	
	Sexteto 2	0,03	0,00	30,9	0,40	32,2	
	Sexteto 3	0,00	0,03	27,9	0,37	29,1	
	Singleto	-	-	-	-	-	
480°C	3 h	Sexteto 1	0,04	-0,02	36,3	0,39	37,6
		Sexteto 2	0,05	0,02	34,7	0,35	30,5
		Sexteto 3	0,04	0,00	31,4	0,40	26,9
		Singleto	-0,15	-	-	0,73	5,0
	6 h	Sexteto 1	0,04	-0,03	36,3	0,38	39,2
		Sexteto 2	0,04	0,03	34,6	0,35	38,0
		Sexteto 3	0,03	0,02	30,7	0,41	16,6
		Singleto	-0,16	-	-	0,66	6,2
	12 h	Sexteto 1	0,04	-0,06	37,6	0,37	41,9
		Sexteto 2	0,05	-0,02	35,9	0,35	35,3
		Sexteto 3	0,06	-0,03	33,9	0,46	14,7
		Singleto	-0,18	-	-	0,68	8,1
580°C	3 h	Sexteto 1	0,03	0,02	36,9	0,37	35,0
		Sexteto 2	0,07	-0,04	35,6	0,32	31,5
		Sexteto 3	0,04	0,08	34,3	0,34	22,9
		Singleto	-0,23	-	-	0,64	10,6
	6 h	Sexteto 1	0,04	-0,03	36,4	0,38	40,5
		Sexteto 2	0,04	0,03	34,8	0,28	34,2
		Sexteto 3	-0,03	-0,14	31,7	0,66	15,4
		Singleto	-0,21	-	-	0,52	9,9
	12 h	Sexteto 1	0,04	-0,04	36,4	0,26	47,8
		Sexteto 2	0,02	0,06	35,0	0,36	32,2
		Sexteto 3	-0,02	-0,22	28,0	0,83	8,9
		Singleto	-0,23	-	-	0,56	11,1
650°C	3 h	Sexteto 1	0,04	-0,03	36,2	0,39	34,1
		Sexteto 2	0,04	-0,02	34,8	0,34	27,1
		B_{hf} Dist.	0,03	-0,02	21,0	0,27	27,2

	Singleto	-0,19	-	-	0,54	11,1
6 h	Sexteto 1	0,04	-0,02	36,3	0,37	39,8
	Sexteto 2	0,04	0,02	34,7	0,32	24,2
	B_{hf} Dist.	0,03	0,01	20,4	0,27	23,3
	Singleto	-0,20	-	-	0,59	12,7
12 h	Sexteto 1	0,04	-0,02	36,9	0,36	35,5
	Sexteto 2	0,04	0,03	35,3	0,32	24,5
	B_{hf} Dist.	-0,03	-0,03	21,0	0,27	28,1
	Singleto	-0,22	-	-	0,57	11,9

δ = Deslocamento isomérico; 2ε = Desdobramento quadrupolar; B_{hf} = Campo Magnético hiperfino; Γ = Largura de Linha.

Os ajustes das amostras envelhecidas a 650°C foram realizados usando um singleto, dois sextetos discretos e uma distribuição de campo magnético hiperfino, em vez dos três sextetos discretos usados anteriormente. Esta distribuição no B_{hf} explica o abaulamento na parte central dos espectros acima e o “desaparecimento” do sexteto 3 (discreto), à medida que a temperatura de envelhecimento aumenta. Contribuições semelhantes aparecem também para as amostras envelhecidas de Maraging-350 [34], sob a forma de “asas” entre as linhas 2 (4) e 3 (5), relacionadas à fração de martensita na transformação para a austenita nos limites de grãos das regiões ricas em níquel. No caso presente, o B_{hf} da distribuição pode ser atribuído a uma porção da martensita empobrecida em átomos magnéticos e, possivelmente, mal cristalizadas.

Considerando que o cobalto e o níquel aumentam o campo magnético hiperfino, quando comparado com a matriz de ferro (isto é, 330 kOe), como reportado em estudos anteriores sobre soluções sólidas de ferro com outros metais [63], o sexteto 1 (de maior campo) pode ser atribuído à região mais rica em elementos de Co-Ni, o segundo sexteto a uma região onde a concentração

de Co-Ni é intermediária e, por fim, a região pobre nesses elementos (Co-Ni) seria representada pelo sexteto 3, de menor campo.

As amostras envelhecidas nas temperaturas de 480 e 580°C por 3, 6 e 12h foram ajustadas considerando três sextetos discretos e um singlete. Os sextetos também correspondem à fase martensítica, como considerado para a amostra solubilizada, e o singlete ou contribuição paramagnética (PM) pode ser atribuído, de acordo com a difração de raios X, à fase austenita revertida.

Nas amostras tratadas a 480, 580 e 650°C, a contribuição paramagnética também pode ser referente, além da austenita, à fase μ , cujo caráter PM pode ser presumido a partir de estudos anteriores sobre o composto Fe_3Mo_2 [64, 65]. Além disso, a fase $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ poderia, plausivelmente, estar presente nestas amostras (com ferro dissolvido na matriz A_3B), embora em pequena quantidade, uma vez que o composto também foi identificado anteriormente em amostras envelhecidas [26]. Embora a grande largura de linha do singlete é evidência de vários sítios, não é possível separá-la em subcomponentes que, eventualmente, apresentam uma pequena interação quadrupolar (por exemplo, $\Delta\text{EQ} = 0,27 \text{ mm/s}$ e $\delta = -0,27 \text{ mm/s}$ para o Fe_3Mo_2 , de acordo com a Ref. [64]).

Vale ressaltar que os difratogramas de raios X das amostras envelhecidas a 480°C não revelam qualquer fase diferente da martensita, enquanto que o espectro Mössbauer correspondente mostra inequivocamente a contribuição espectral da austenita. Isto se explica quando lembramos que o Mössbauer é uma técnica “microscópica”, i.e., além de ser seletivo para o ferro, ela pode identificar e qualificar fases de pequenos cristalitos (possivelmente

cristalitos nanoestruturados), enquanto a difração de raios X só detecta cristalitos “maiores”. Esta é a grande contribuição da técnica de espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe , que oferece uma caracterização fina onde as ligas de ferro estão presentes.

Ao analisar os parâmetros hiperfinos listados na tabela 4.2, podemos ver que as mudanças de deslocamento isomérico (δ) da fase martensita são próximos de zero, como normalmente reportado na literatura para esta fase [44, 47]. O desdobramento quadrupolar é quase zero para todos os sítios e amostras, refletindo a simetria muito próxima da cúbica dos sítios de ferro nas fases martensita ou austenita. Isso é intrigante, especialmente para a martensita que mostra uma distorção tetragonal e onde os sítios de ferro apresentam diferentes configurações para os vizinhos mais próximos.

A evolução, com o tempo de envelhecimento, do campo magnético hiperfino médio (B_{hfM}) para os componentes magnéticos discretos, isto é, sextetos 1, 2 e 3, é mostrado na figura 4.6 para cada temperatura de envelhecimento. Os valores médios dos B_{hf} das amostras tratadas termicamente a 480 ou 580°C aumentam consideravelmente com o tempo de envelhecimento, esse comportamento reproduz o que foi encontrado para as amostras Maraging-350 envelhecidas nas mesmas temperaturas [34]. O crescimento do B_{hfM} fornece evidências de que uma alteração ocorre em torno dos átomos de ferro devido ao tratamento térmico, sem modificar a estrutura cristalográfica da martensita.

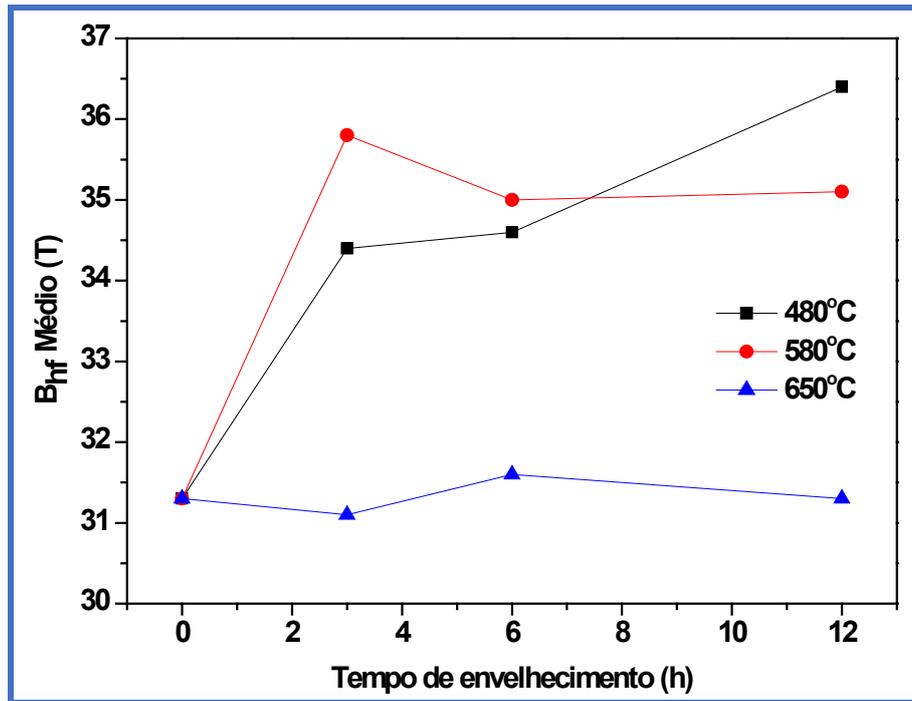


Figura 4.6: Campo magnético hiperfino médio variando com o tempo de envelhecimento, para diferentes temperaturas em amostras de aço Maraging-400.

Esta alteração pode ser descrita como um enriquecimento progressivo de átomos de níquel e/ou cobalto em torno do ferro, que deve contribuir positivamente para o B_{hf} [63]. No entanto, de acordo com o diagrama de fase metaestável proposto, para o sistema Fe-Ni, por Schmidt e colaboradores [5], a austenita revertida possui uma maior concentração de níquel do que a martensita em amostras envelhecidas, embora essa superioridade diminua à medida que a temperatura de envelhecimento aumenta (ver figura 2.a da referência [5]). Assim, apesar de ser muito mais complexo do que a liga binária de Fe-Ni, pode-se inferir que o cobalto é o elemento mais comumente agrupado em torno de átomos de ferro durante o envelhecimento da liga Maraging-400 e é o principal agente responsável pelo aumento do B_{hfM} .

Deste modo, estes átomos de cobalto na vizinhança do ferro compensam a redução na concentração de níquel da martensita, justificando, assim, porque o B_{hfM} aumenta com o envelhecimento. No entanto, é inexplicável

por que essa quantidade média não supera o aço Maraging-350, considerando a maior concentração de cobalto presente na liga Maraging-400.

Por outro lado, o tempo de evolução do B_{hfM} para as amostras envelhecidas a 650°C é completamente diferente das amostras envelhecidas a 480 ou 580°C e da observada para o Maraging-350 envelhecido à mesma temperatura. Para as ligas Maraging-400 envelhecidas a 650°C, o B_{hfM} apresenta uma pequena queda quase linear, enquanto que um crescimento robusto foi observado antes [34]. Esse desempenho é alcançado pela forte redução do valor da distribuição de campo magnético hiperfino (B_{hf}) após 3 h ou mais de envelhecimento, em comparação com o B_{hf} do sexteto 3 da amostra não envelhecida, bem como com os outros valores de B_{hf} dos sextetos 1 e 2. Quando o envelhecimento é prolongado para além de 3 h, o padrão hiperfino das amostras com envelhecimento de 650°C não muda significativamente e o sistema parece ter alcançado o equilíbrio termoquímico. Não obstante, como será colocado mais a frente, isso não é verdade.

Como uma tendência geral, a largura de linha dos sextetos 1 e 2 diminui com o tempo de envelhecimento, indicando que o tratamento térmico reduz o número de configurações em torno dos átomos de ferro, enquanto o vizinho mais próximo torna-se mais rico em átomos de cobalto. O sexteto 3 é uma exceção e o aumento na largura de linha – culminando em uma distribuição para envelhecimentos a 650°C – aponta para um aumento no número de configurações atômicas em torno dos átomos de ferro que participam deste grupo.

Podemos observar então que, em todos os casos, a largura de linha dos sextetos discretos é maior que a determinada a partir do espectro do ferro

metálico (α -Fe) de aproximadamente 0,27 mm/s, geralmente utilizado para calibrar o espectrômetro. Em parte, isso pode ser atribuído à espessura da amostra que é um pouco maior do que a prescrita para a espessura otimizada (isto é, $\sim 25 \mu\text{m}$). Além disso, essas larguras de linha indicam que cada sexteto pode representar uma distribuição em si, conforme indicado na seção experimental.

A área subspectral da componente PM dependendo do tempo e da temperatura de envelhecimento está descrita na figura 4.7. A 480°C, a fração PM do espectro Mössbauer aumenta monotonicamente até 12 h de envelhecimento, aparentemente sem atingir a saturação. A 580 e 650°C, as frações PM mostram um crescimento mais abrupto a 3 h de tratamento, mas permanecem mais ou menos constantes para envelhecimentos mais longos. Esta constância significa que não são transferidos mais átomos de ferro da martensita para a austenita e para a fase μ , após algumas horas de envelhecimento.

Esses resultados são diferentes dos encontrados para o aço Maraging-350, nos quais a área subspectral da fase PM – atribuída principalmente à fase austenita – aumenta mais lentamente para o envelhecimento a 580°C e muito mais rapidamente para o envelhecimento a 650°C, atingindo mais de 40% da área total para a condição de envelhecimento de 650°C/12 h [34].

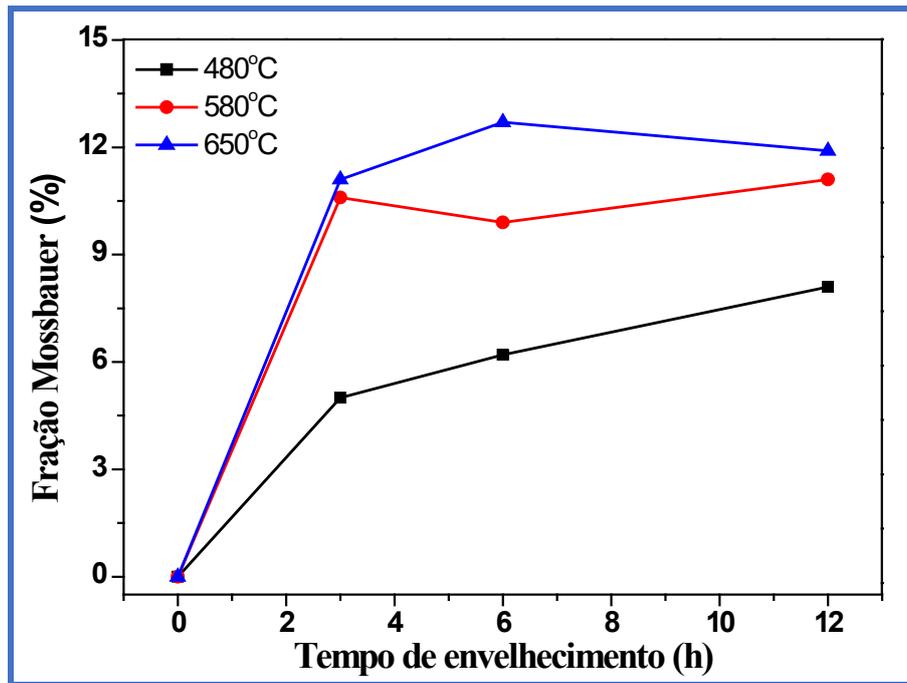


Figura 4.7: Área subspectral Mössbauer para a fase austenítica em função do tempo de envelhecimento, para diferentes temperaturas, em amostras de aço Maraging-400.

Considerando as figuras 4.4 e 4.7, que representam a fração de austenita variando com o tempo de envelhecimento para diferentes temperaturas, é possível analisar o crescimento da fração molar de austenita. A “curva” para 580°C, construída a partir dos refinamentos, excluindo a fase μ da contribuição difratada total, apresenta a mesma abordagem numérica final que a “curva” de 580°C da fração PM do Mössbauer, que possivelmente inclui a contribuição espectral da fase μ . Portanto, considerando o diagrama de fase metaestável proposto por Schmidt e colaboradores para o Fe-Ni [5], concluímos que se a fase μ for pobre em ferro, a fase austenítica tem uma concentração de ferro próxima da martensita. Caso contrário, a austenita tem um teor de ferro mais baixo que a martensita.

Diferentemente, para 650°C, o valor final na fração molar, figura 4.4, (também obtido por exclusão da fase μ) é quatro vezes o valor respectivo na curva de fração de Mössbauer. Como a austenita tem quase a mesma fração molar de martensita, mas significativamente menos átomos de ferro, esse

resultado não pode ser explicado no mesmo diagrama. Evidentemente, uma vez que cinco metais compõem a liga Maraging-400, o diagrama de fase metaestável análogo deve ser diferente e muito mais complexo do que o mostrado acima para o sistema binário Fe-Ni. Portanto, as considerações acima são apenas preliminares e a determinação das concentrações elementares das fases correspondentes à austenita revertida ou precipitada exigem mais investigações sobre o aço Maraging-400.

4.3 Microscopia Óptica

Com o objetivo de estudar a microestrutura das ligas tipo Maraging-400 apresentadas neste trabalho, algumas das amostras foram submetidas à técnica de microscopia óptica.

As figuras 4.8a e b apresentam a microestrutura do aço Maraging-400 obtido a partir do estado solubilizado; o ataque Marble evidenciou uma microestrutura tipicamente martensítica, homogênea, com a presença de alguns precipitados. Na figura 4.8b, os contornos do grão da austenita prévia foram revelados e o método dos interceptos, especificados pela norma ASTM E-112 [66], foi utilizado para o cálculo do diâmetro médio de grão, obtendo-se um valor de aproximadamente 46 μm para a amostra na condição solubilizada. Não se observa a presença de austenita retida nestas micrografias.

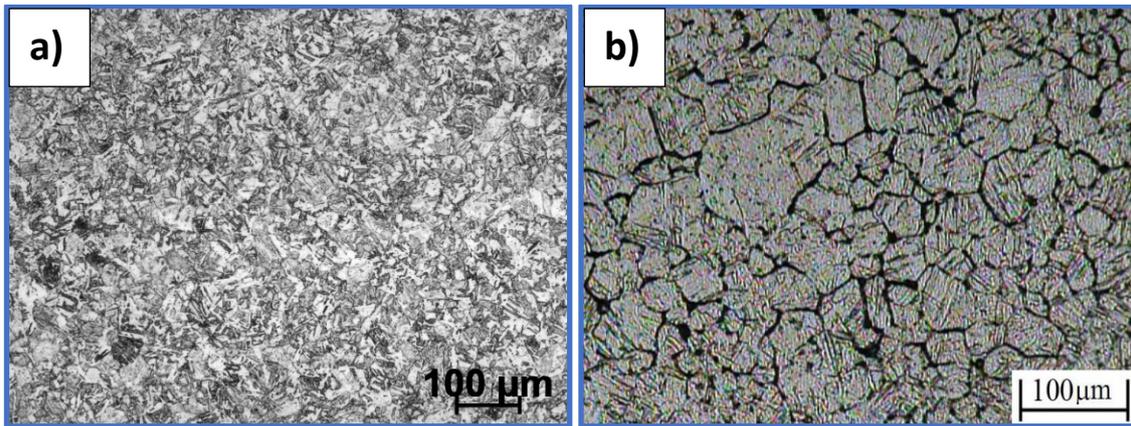


Figura 4.8: Microscopia óptica obtida da amostra solubilizada a 1050°C por 1 hora, (a) microestrutura martensítica, aumento de 100X, e (b) contorno de grão, 100x.

As micrografias das amostras envelhecidas a 480°C por 3 h, 580°C por 3 h e 650°C por 12 h estão apresentadas nas figuras 4.9, 4.10 e 4.11.

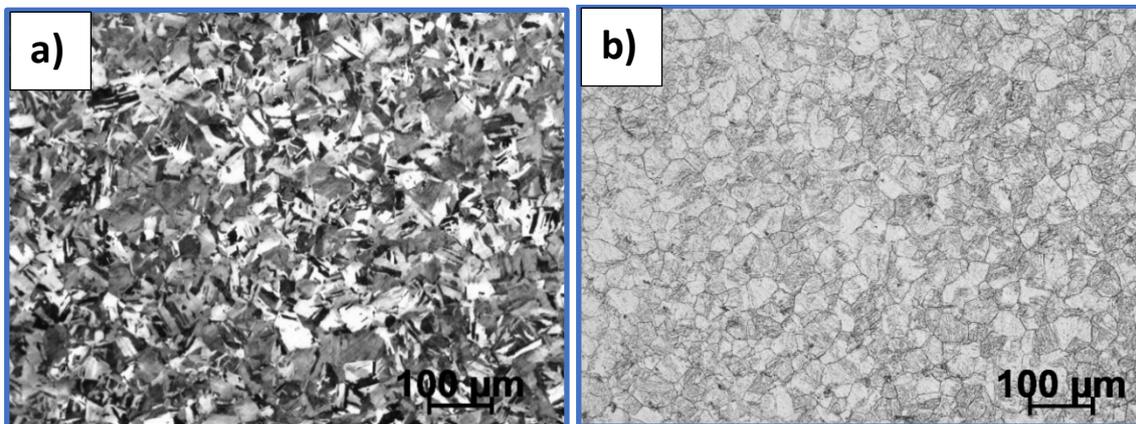


Figura 4.9: Microscopia óptica obtida da amostra envelhecida a 480°C por 3 horas (a) microestrutura martensítica, aumento de 100x, e (b) contorno de grão, aumento 100x.

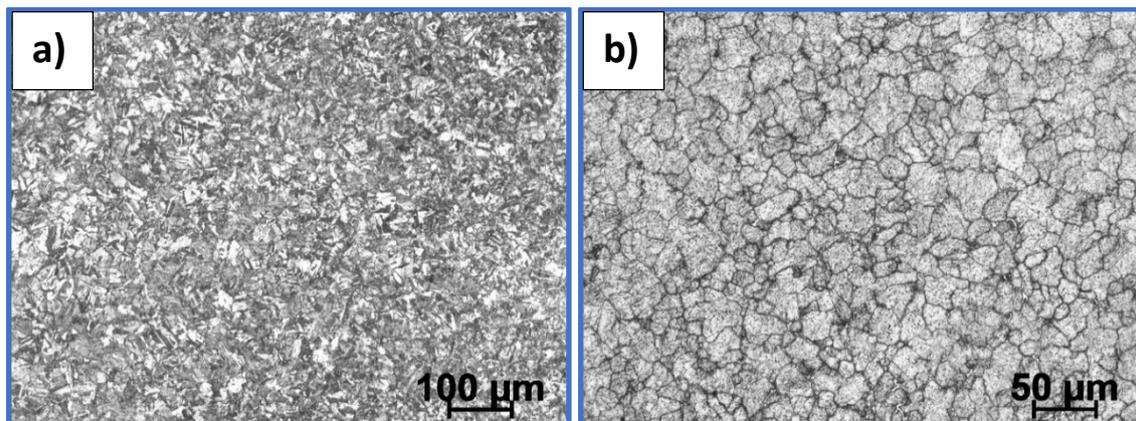


Figura 4.10: Microscopia óptica obtida da amostra envelhecida a 580°C por 3 horas (a) microestrutura martensítica, aumento de 100x, e (b) contorno de grão, aumento 100x.

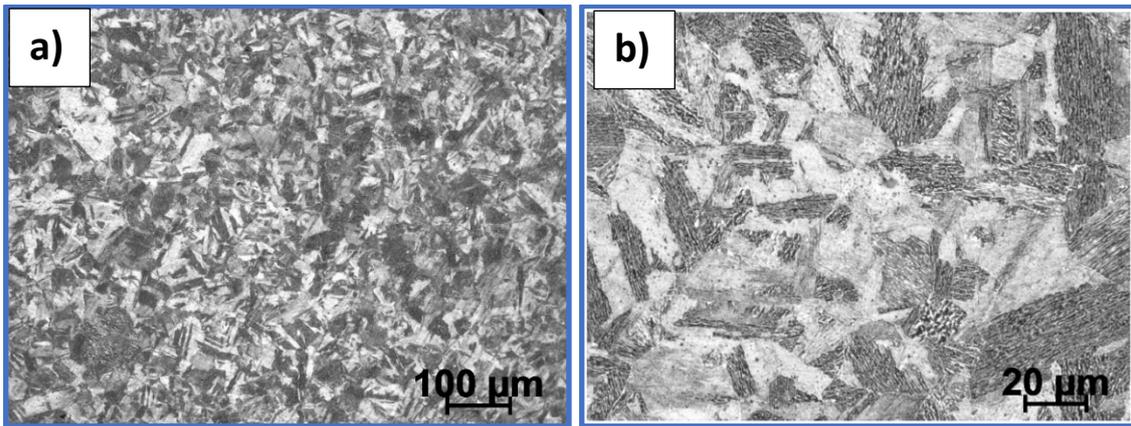


Figura 4.11: Microscopia óptica obtida da amostra envelhecida a 650°C por 12 horas (a) microestrutura martensítica, aumento de 100x, (b) 500x.

Pode-se observar, em relação à amostra solubilizada, que a estrutura geral dos grãos da austenita prévia se manteve para todos os tratamentos, como era de se esperar. Observa-se também que, aparentemente, os precipitados vistos anteriormente diminuíram com o tratamento de envelhecimento; não foi revelada a ocorrência de outros precipitados por esta técnica.

O tamanho de grão foi calculado para as amostras envelhecidas a 480 e 580°C por 3 horas (figuras. 4.9b e 4.10b), onde obteve-se valores médios de 41 e 30 µm, respectivamente. Estes resultados, junto com o da amostra solubilizada (i.e., 46 µm), mostram que há uma tendência de diminuição no diâmetro médio de grão quando se realiza o tratamento térmico de envelhecimento e conforme se aumenta a temperatura deste procedimento.

Nos limites da resolução das micrografias é possível observar, na figura 4.11b, uma estrutura de ripas de martensita uniforme dentro dos grãos, não se verificando grande heterogeneidade de blocos dentro de cada pacote.

4.4 Microdureza Vickers

A microdureza Vickers (MV) realizada nas amostras Maraging-400 está listada na tabela 4.3. Verifica-se que esta propriedade mecânica não varia

significativamente com o tempo de envelhecimento. A figura 4.12 indica o valor médio da microdureza Vickers extraídos das amostras envelhecidas por 3, 6 e 12 h em função da temperatura de envelhecimento.

Tabela 4.3: Microdureza Vickers das ligas Maraging-400, solubilizada e envelhecidas a diferentes condições.

AMOSTRA	MICRODUREZA VICKERS (HV)		
SOLUBILIZADA	314		
ENVELHECIMENTO	3 h	6 h	12 h
480°C	722	757	754
580°C	591	539	553
650°C	516	477	505

Para comparação, foram utilizados valores de microdureza de amostras preparadas a partir de um aço comercial Maraging-350 e valores respectivos de microdureza Vickers obtidos para o aço Maraging-400 reportado por Padial [6].

Para todos os conjuntos de resultados, observa-se que a MV aumenta, atingindo um máximo na condição de 480°C e, então, diminui com a temperatura de envelhecimento. No entanto, seja qual for a temperatura, a dureza para o Maraging-400 é sempre superior ao do aço comercial Maraging-350. A presença de precipitados finos ricos em Molibdênio é uma das razões apontadas para a extraordinária dureza do aço Maraging-400 envelhecido [6]. A diminuição da MV para temperaturas de envelhecimentos superiores a 480°C foi atribuída ao precipitado de molibdênio e reversão da austenita [6], o que está em concordância com os resultados obtidos nas técnicas de difração de raios X e espectroscopia Mössbauer, onde o aumento da temperatura e tempo de tratamento térmico ocasionou o aumento de fase austenítica. Apesar da

tendência semelhante dos nossos resultados e aqueles relatados em [6], os valores absolutos de MV de ambas as fontes não são tão próximos. A dissimilaridade pode ser atribuída à diferentes cargas aplicadas nas medidas.

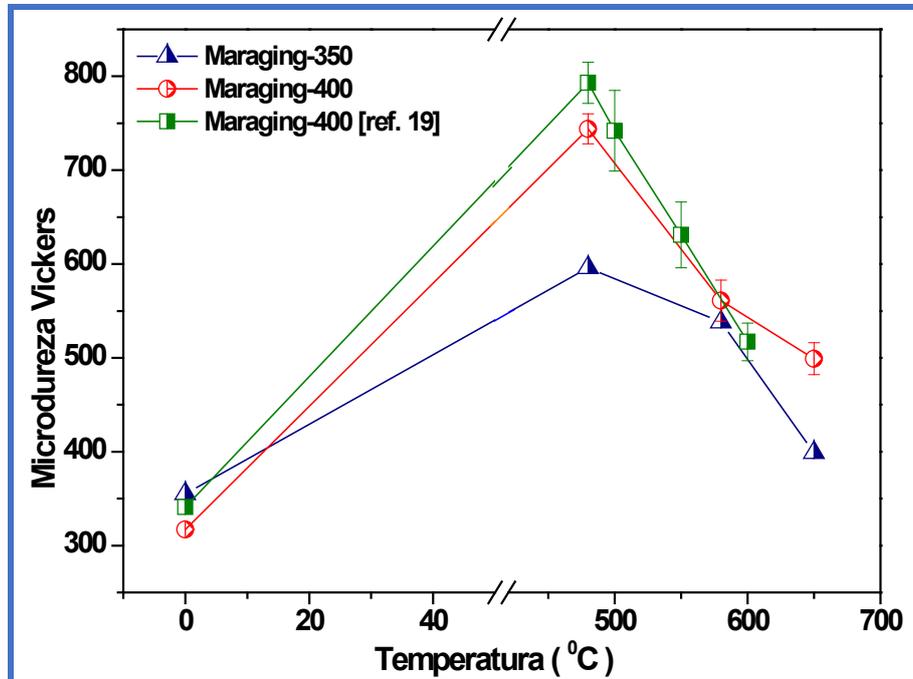


Figura 4.12: Microdureza Vickers, para aços Maraging de grau 350 e 400 de acordo com a temperatura de tratamento térmico.

4.5 Magnetização

A figura 4.13 mostra uma das histereses menores (*minor loops*) – isto é, uma curva de indução magnética (B) em função do campo magnético aplicado (H), antes de atingir a saturação, para uma liga tipo aço Maraging-400 solubilizada.

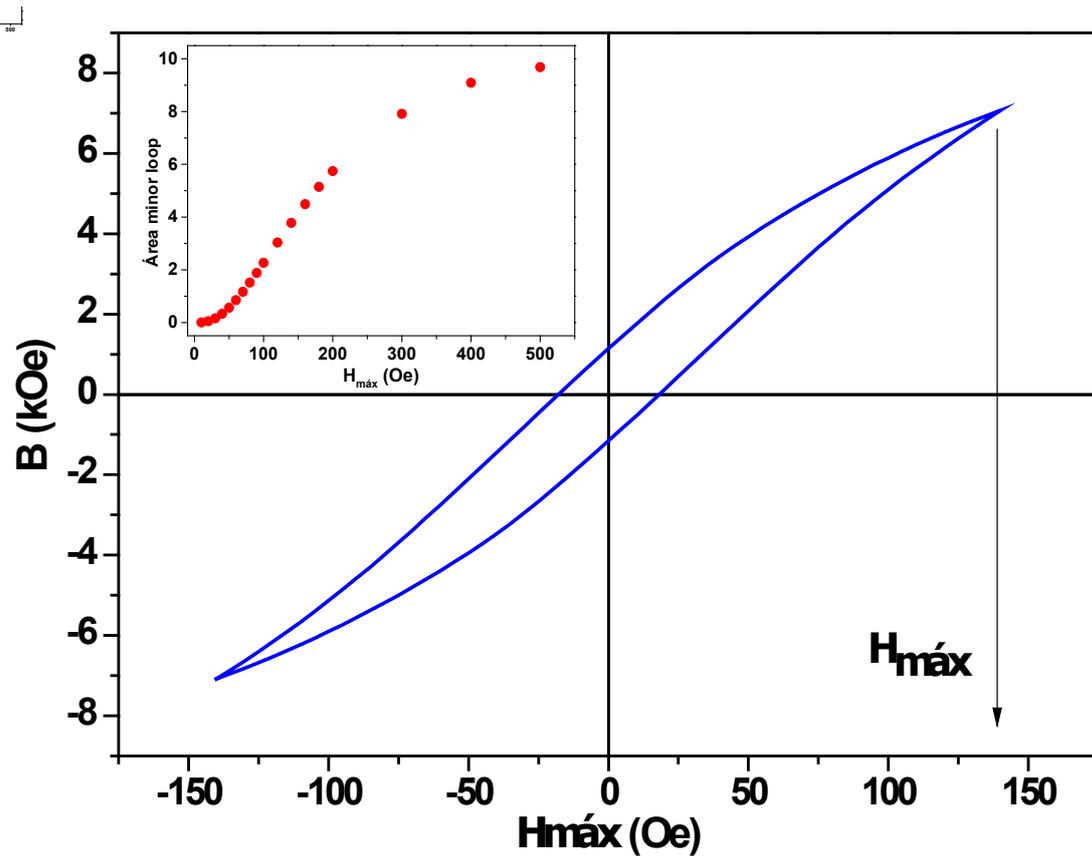


Figura 4.13: Curva de indução magnética vs. campo magnético aplicado (histerese menor) para a liga Maraging-400 solubilizada; $H_{máx} = 140$ Oe. Inserção: área histerese menor vs. $H_{máx}$.

A curva revela uma histerese típica de material ferromagnético macio, com área maior do que as obtidas para um aço Maraging-350 solubilizado no mesmo campo máximo [34]. A inserção mostra a variação da área da histerese menor com o $H_{máx}$. A forma apresentada na curva é encontrada recorrentemente para aços envelhecidos.

A figura 4.14 mostra a força coerciva (H_c) e a indução residual (B_r), como funções de $H_{máx}$, obtidas das histereses menores até $H_{máx} = 500$ Oe. As curvas são muito semelhantes: no início, há uma variação linear com H_c e B_r , o que é típico de materiais magnéticos [34]; depois de $H_{máx} = 100$ Oe, H_c e B_r dobram e tendem assintoticamente a 23 Oe e 1460 Gauss, respectivamente.

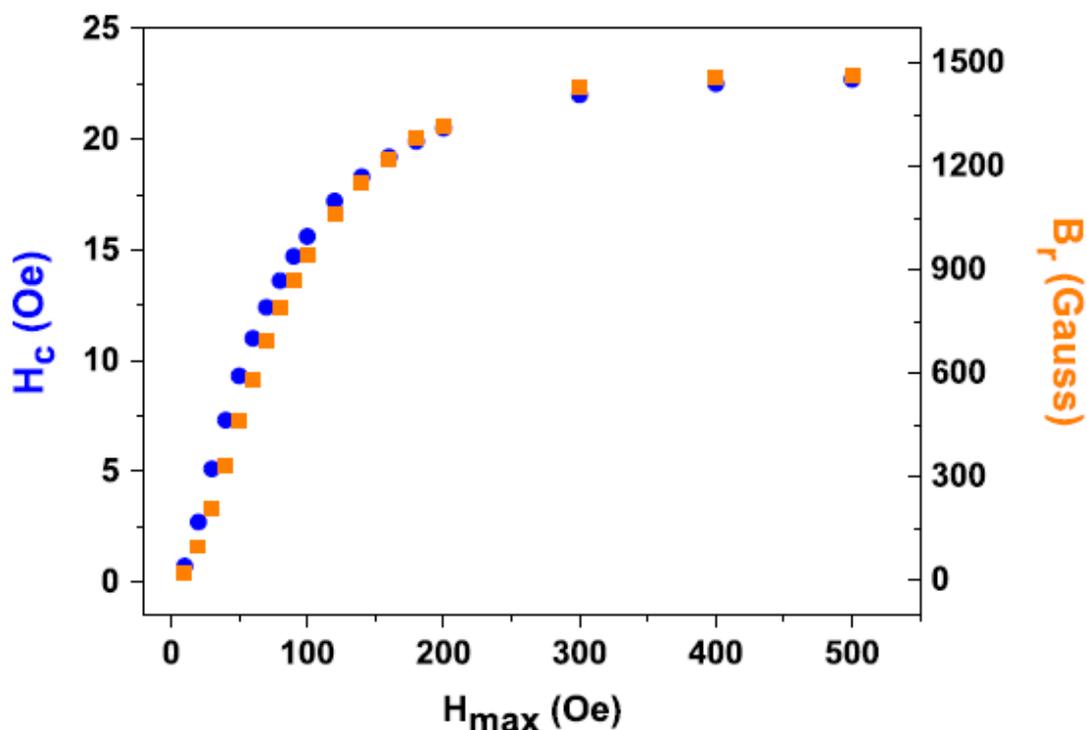


Figura 4.14: Campo coercivo e indução residual vs. $H_{m\acute{a}x}$, para a amostra Maraging-400 solubilizada.

Algumas das curvas de indução magnética (B) em função do campo magnético aplicado (H) obtidas de amostras Maraging-400, tratadas termicamente em diferentes temperaturas e tempos, estão representadas na figura 4.15. Em concordância com a amostra Maraging-400 solubilizada, todas as curvas de histerese destas amostras envelhecidas são típicas de materiais ferromagnéticos macios (incluindo as não mostradas). A forma das curvas varia de amostra para amostra, de acordo com a temperatura e o tempo de tratamento térmico, e ao mudar o $H_{m\acute{a}x}$ para a mesma amostra.

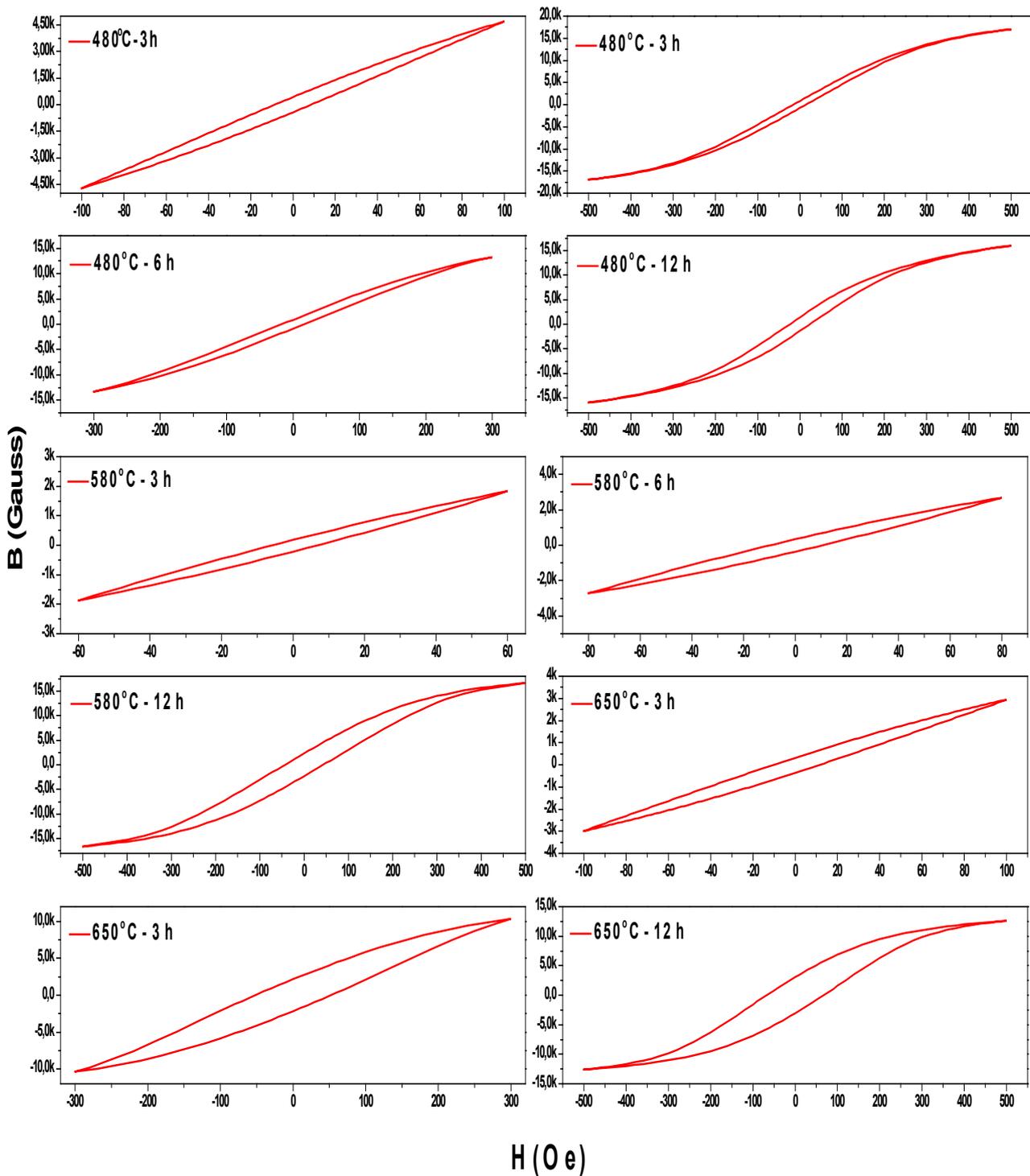
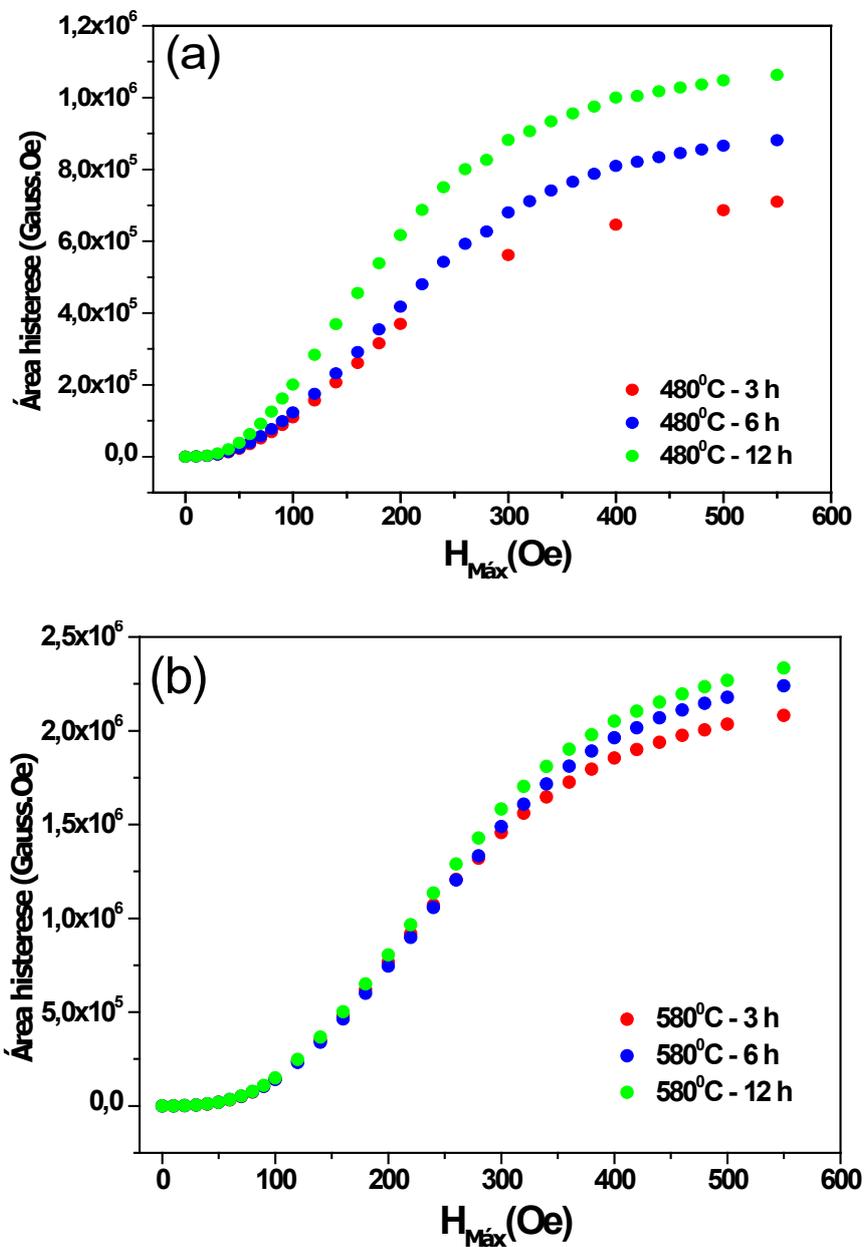


Figura 4.15: Histereses menores de amostras de aço Maraging-400 envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos.

A figura 4.16 apresenta a área das histereses menores em função do campo magnético máximo aplicado para as amostras envelhecidas. Pode-se observar que as áreas aumentam de acordo com a temperatura e o tempo de

tratamento térmico, para as amostras envelhecidas a 480 e 580°C. As amostras envelhecidas a 650°C apresentaram a área das histereses menores maior que as envelhecidas nas temperaturas menores, no entanto, não apresentaram variações significativas com o aumento do tempo de tratamento térmico (i.e., no envelhecimento por 3 e 12 h); as duas curvas apresentam áreas bem próximas, ou seja, as transformações com relação as propriedades magnéticas máximas, H_c e B_r não são alteradas a partir de 3 horas de tratamento.



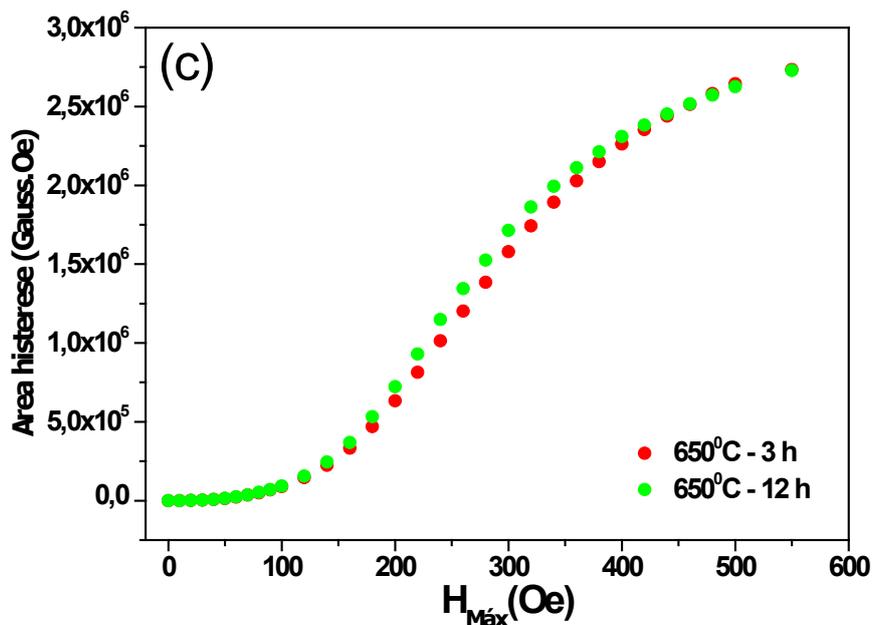


Figura 4.16: Área da histerese menor em função de $H_{máx}$, para amostras de aço Maraging-400 envelhecidas a 480 (a), 580 (b) e 650°C (c).

A indução residual e a força coerciva versus campo magnético máximo aplicado, estão representadas nas figuras 4.17 e 4.18. Para a amostra envelhecida a 480°C, a indução residual (figura 4.17a) aumenta com o valor do campo máximo aplicado, até 300 Oe, a partir deste valor a B_r se mantém aproximadamente constante. Um comportamento análogo é observado na figura 4.18a para o campo coercivo em função do campo aplicado. Os valores máximos de B_r e H_c são obtidos para as amostras envelhecidas por 12 horas e tendem a 1376 Gauss e 24 Oe, respectivamente. No envelhecimento a 580 e 650°C, a indução residual também apresentou mudanças com o aumento do tempo de tratamento térmico (figura 4.18c), B_r chegou a 3110 Gauss em amostras envelhecidas a 650°C por 12 horas.

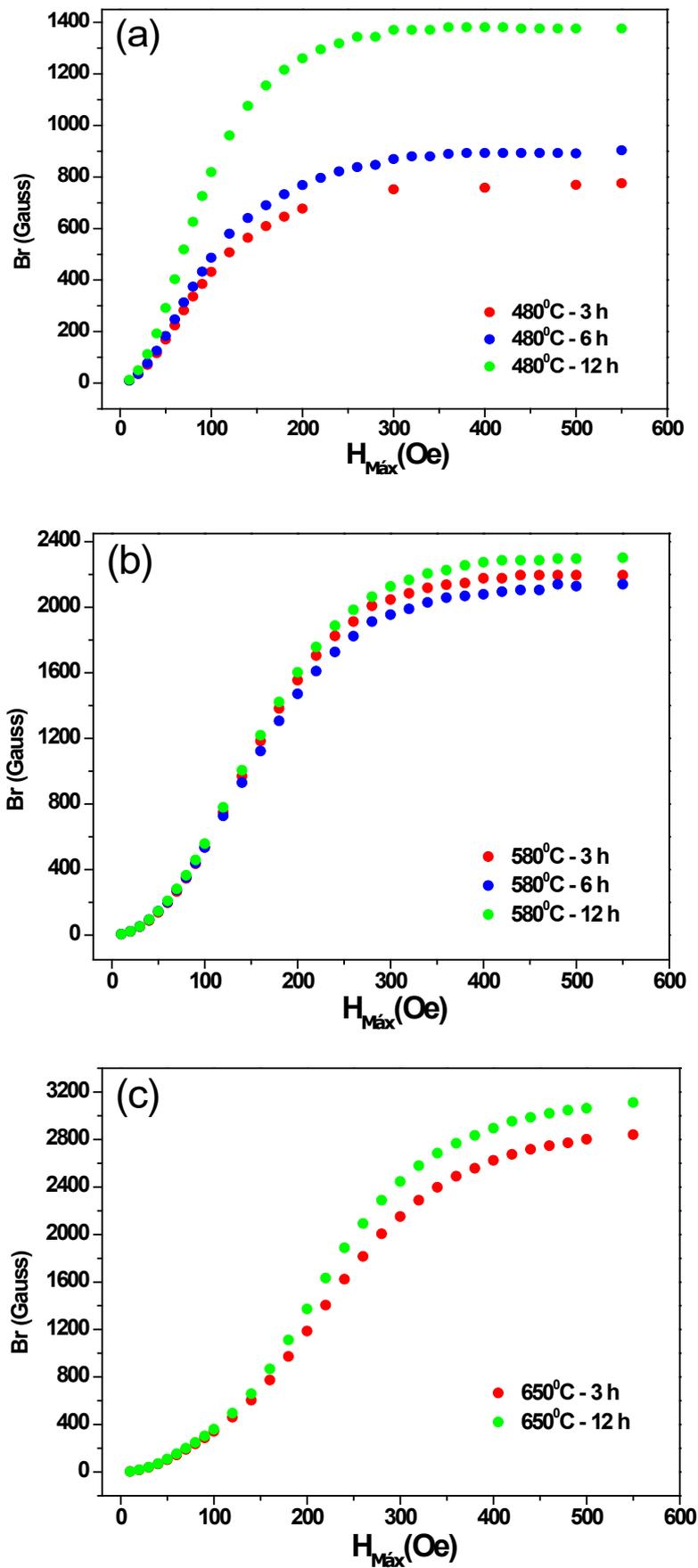


Figura 4.17: Indução residual em função de $H_{m\acute{a}x}$, para amostras de aço Maraging-400 envelhecidas a 480 (a), 580 (b) e 650°C (c).

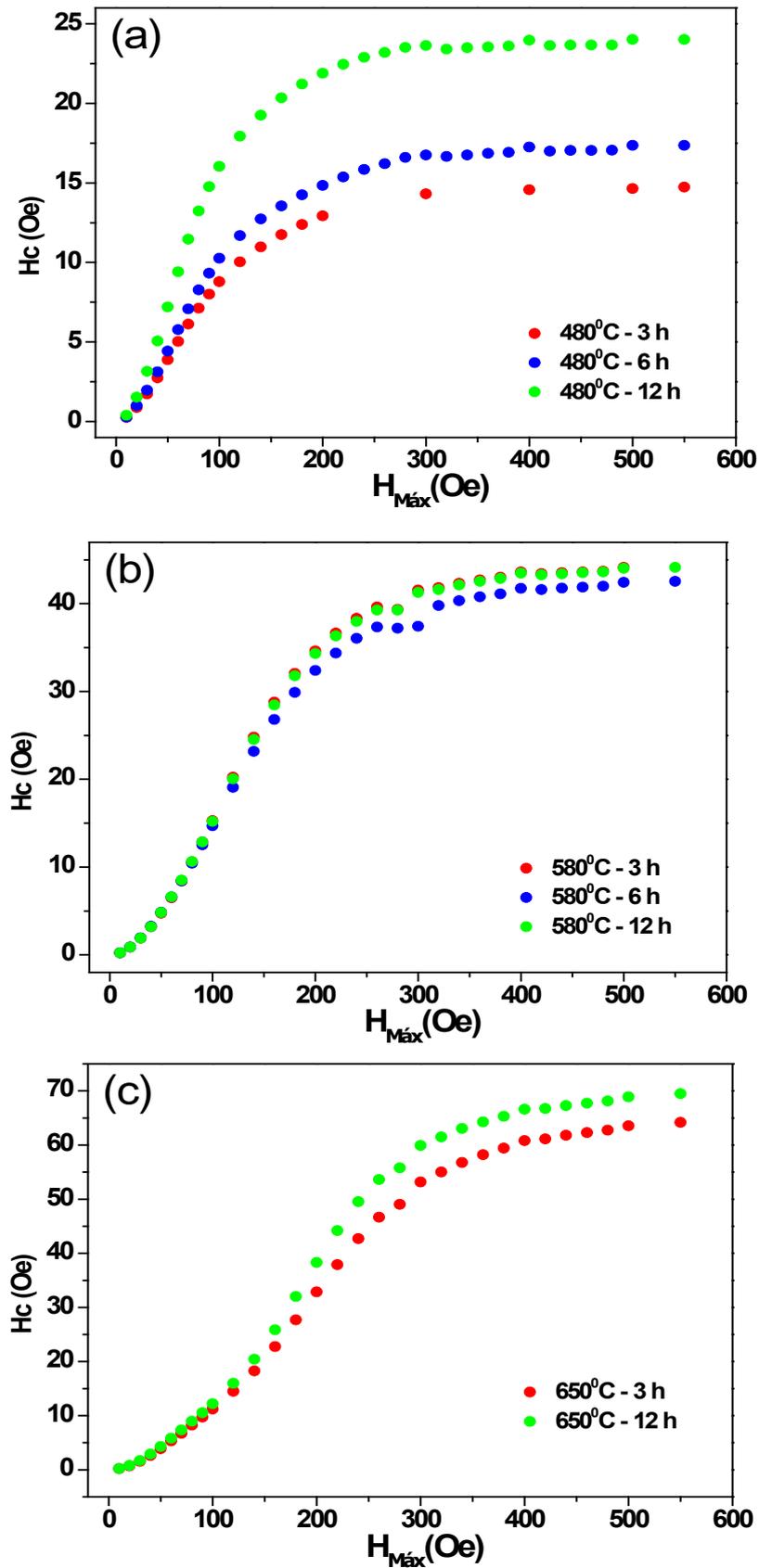


Figura 4.18: Campo coercivo em função de $H_{m\acute{a}x}$, para amostras de aço Maraging-400 envelhecidas a 480 (a), 580 (b) e 650°C (c).

Em todos os resultados obtidos pela técnica de magnetização para as amostras envelhecidas, verifica-se que maiores valores dos parâmetros magnéticos (i.e., área das histereses menores, indução residual e a força coerciva) são obtidos com o aumento da temperatura, sendo que para as temperaturas mais baixas, o tempo de tratamento térmico influencia fortemente a obtenção de valores maiores, fator que diminui de importância quando se aumenta a temperatura.

Recentemente, estudos têm sido direcionado para descrever matematicamente as curvas obtidas a partir da técnica de magnetização. Os nossos resultados preliminares mostram que é possível apresentar as porções ascendentes e descendentes das histereses menores de ligas tipo aço Maraging-400 envelhecidas, por uma generalização da lei de Rayleigh. A forma das curvas de variação da área da histerese em função do campo aplicado máximo lembra as funções de distribuição cumulativa (como a função sigmoide, função erro ou funções logísticas), ou seja, as áreas começam do zero, aumentam monotonamente, dobram em algum ponto e tendem a saturar para os maiores valores de $H_{m\acute{a}x}$.

Capítulo 5 - Conclusões

- A liga Maraging-400 solubilizada a 1050°C por 1 hora apresenta-se totalmente martensítica, com estrutura cristalina tetragonal.
- Os tratamentos térmicos da liga Maraging-400 realizados a 3, 6 e 12 horas, em temperaturas variando de 480 até 650°C, produz um rearranjo atômico na fase martensítica, envolvendo mudanças nas composições locais, parâmetros de rede, propriedades hiperfinas e microdureza Vickers.
- Os parâmetros de rede a e c da martensita diminuem com o tratamento térmico de envelhecimento.
- A distorção tetragonal da simetria cúbica, apresentada pela fase martensítica, aumenta com o envelhecimento realizado a 480°C, mas diminui para as temperaturas de 580 e 650°C.
- O tratamento térmico de envelhecimento também induz a reversão da austenita e a precipitação da fase μ . A quantidade de austenita revertida e de fase μ aumenta com o tempo e a temperatura de tratamento térmico.
- O campo magnético hiperfino médio aumenta consideravelmente com o tempo de envelhecimento para as temperaturas de 480 e 580°C, enquanto que, para a amostra tratada a 650°C, apresenta uma pequena queda.
- As ligas solubilizada e envelhecidas apresentam uma microestrutura homogênea e tipicamente martensítica, com tamanho médio de grão que diminui com o tempo e a temperatura de envelhecimento.

- A microdureza Vickers atinge o valor máximo no envelhecimento a 480°C e decai de acordo com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento térmico.
- A indução residual e o campo coercivo aumentam monotonicamente, e de forma correlacionada entre si, com o campo aplicado máximo da *minor loop*.
- Quanto maiores a temperatura e o tempo de envelhecimento, maiores os valores de indução residual e campo coercivo, sendo que o fator tempo torna-se menos relevante à medida que aumenta a temperatura.

Apêndice

Artigos publicados durante o Doutorado

Aging-Induced Transformations of Maraging-400 Alloys



T.J.B. ALVES, G.C.S. NUNES, L.F.S. TUPAN, P.W.C. SARVEZUK, F.F. IVASHITA, C.A.S. DE OLIVEIRA, and A. PAESANO Jr.

Solubilized maraging-400 alloys were aged at 480 °C, 580 °C, and 650 °C, for 3, 6, and 12 hours and characterized by X-ray diffraction (Rietveld refinement), Mössbauer spectroscopy, and microhardness tests. The results revealed that the aging treatments induced an atomic rearrangement in the martensite phase, involving a change in the composition and lattice parameters, reversion of austenite, and, in some samples, the formation of the μ phase. The amounts of reverted and precipitated phases were dependent on the aging time and temperature. The tetragonal distortion from cubic symmetry, usually presented by martensite in solution-annealed maraging steels, was not eliminated after aging. The results obtained for these maraging-400 alloys are compared with those obtained for maraging-350 steel samples.

<https://doi.org/10.1007/s11661-018-4724-y>

© The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2018

I. INTRODUCTION

AMONG the maraging steels, the maraging-400 has the highest cobalt content and presents the greatest yield strength.^[1] However, to the best of our knowledge, maraging-400 steel has not been previously characterized, either crystallographically (*i.e.*, by Rietveld refinement) or magnetically. Only studies focusing on the mechanical properties have been reported in literature.^[2] Thus, describing other physical properties of this material and comparing them with those of the rest of the maraging steel family is still an open issue.

In this sense, we have conducted an investigation aiming to characterize the crystalline structure and magnetic properties of a maraging-400 alloy (*i.e.*, 13.0Ni15.0Co10.0Mo0.2Ti), solubilized and aged in typical conditions. Recently, we reported preliminary results on the crystallographic and magnetic properties of the as-solubilized and aged maraging-400 alloy, prepared with high-purity metals.^[3] It was shown that the solubilized steel is martensitic, with a tetragonal crystalline structure, and ferromagnetic, similar to maraging-350 steel. However, some aged maraging-400 alloys revealed different dynamics of phase

transformation and precipitation during aging, in comparison with aged maraging-350 steels. Therefore, it is very interesting to go on with this investigation in order to better understand the structural and magnetic properties of maraging-400 steel.

In this paper, we present the results of a more complete research on this type of alloys, heat-treated for longer periods and at higher temperatures than before. The study was conducted by applying X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, and hardness measurements. Comparisons between the results obtained for these alloys and those obtained for aged maraging-350 steels are presented. It will be shown that the higher cobalt and molybdenum content present in maraging-400 steels is responsible for significant differences regarding the final aged state.

II. MATERIALS AND METHODS

The maraging-400 alloys were made by arc-melting iron with the alloy elements (*i.e.*, Ni, Co, Ti, and Mo; purity > 99.9 pct). Each resultant button (~ 1 g) was re-melted at least three times in order to maximize the sample's homogeneity.

Then, slices ($\phi \lesssim 1$ mm) were taken from the re-melted button using a precise metallographic cutter with a diamond saw. These plates, with rounded contours, were heat-treated under argon atmosphere at 1050 °C for 1 hour for solubilization. Further, they were manually sanded on both sides, with 100-, 600-, and 1200-grit sandpaper. The samples were aged at 480 °C, 580 °C, and 650 °C, for periods of 3, 6, 12 hours and then finely polished again on one of the sides. In all the heat treatments, the temperature vs time curve had no

T.J.B. ALVES, G.C.S. NUNES, L.F.S. TUPAN, F.F. IVASHITA and A. PAESANO Jr. are with the Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Maringá, PR, 87020-900, Brazil. Contact e-mail: paesano@wnet.com.br P.W.C. SARVEZUK is with the Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Brazil. C.A.S. DE OLIVEIRA is with the Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil.

Manuscript submitted November 21, 2017.

Crystallographic, hyperfine and magnetic characterization of a maraging-400 alloy

T. J. B. Alves¹ · G. C. S. Nunes¹ · P. W. C. Sarvezuk² ·
F. F. Ivashita¹ · A. M. H. de Andrade³ · A. Viegas⁴ ·
A. Paesano Jr.¹

© Springer International Publishing Switzerland 2017

Abstract Maraging400-like alloys were made by arc-melting iron with the alloy elements (i.e., Ni, Co, Ti and Mo), followed by a high temperature heat-treatment for solubilization. The solubilized alloys were further heat-treated (480 °C and 580 °C, by 3 h), for aging. The samples were finely characterized by X-ray diffraction (Rietveld refinement), Mössbauer spectroscopy and magnetization techniques. The results revealed that the as-solubilized sample is martensitic and ferromagnetic. Its residual induction and coercive field increase monotonically with the maximum applied field of a magnetization minor loop and both curves presented very similar shapes. The area of the minor loops varies parabolically with this maximum applied field. The aging induced an atomic rearrangement in the martensite phase, involving change in the composition and lattice parameters, reversion of austenite and the formation of the Fe₃ Mo₂ intermetallic compound. Comparisons are presented between the results obtained by us for these alloys and those obtained for Maraging-350 steel samples.

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s10751-017-1418-6) contains supplementary material, which is available to authorized users.

This article is part of the Topical Collection on *Proceedings of the 15th Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (LACAME 2016), 13–18 November 2016, Panama City, Panama* Edited by Juan A. Jaén

✉ A. Paesano Jr.
andrea.paesano@pq.cnpq.br

¹ Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brazil

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Brazil

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil

⁴ Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmmm

Maraging-350 steel: Following the aging through diffractometric, magnetic and hyperfine analysis

G.C.S. Nunes^a, P.W.C. Sarvezuk^b, T.J.B. Alves^a, V. Biondo^a, F.F. Ivashita^a, A. Paesano Jr.^{a,*}^a Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Física, Av. Colombo, 5790, PR, 87.020-900 Brazil^b Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 June 2016

Received in revised form

11 August 2016

Accepted 17 August 2016

Available online 18 August 2016

Keywords:

Maraging-350 steel

Martensite

Aging

Austenite

Rietveld refinement

Mössbauer spectroscopy

ABSTRACT

Plates of solution annealed Maraging-350 steel were submitted to aging under an inert atmosphere, varying the time and temperature. The aged samples were characterized by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. The results revealed that the aging treatments induced the reversion of austenite, in amounts that vary with the time and the temperature of the heat treatment. The lattice parameters of the martensite and austenite phases, as well as their hyperfine parameters, were obtained at all aging conditions. No intermetallic compounds were identified in any of the aged samples, but a poorly crystallized phase fraction, the consequence of an incomplete martensite \rightarrow austenite reversion transformation, was observed for some samples. The tetragonal distortion from cubic symmetry presented by the martensite in the solution annealed steel was not eliminated after aging.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Maraging steels constitute a class of ultra-high strength and magnetic steels that have several applications, ranging from sporting equipment to aeronautic components. They also have applications as high velocity rotors and are used in hysteresis motors.

Heat treatments are applied for tempering and hardening of Maraging steels, aiming to provide these alloys with desirable mechanical or magnetic properties. Knowing the final structural and magnetic state of a steel, heat-treated at specific conditions of time and temperature, is essential for the intended application. This is especially important for the Maraging steels.

This family of low-carbon high alloy steels has as main alloying elements Ni (18 wt%), Co, Ti and Mo and, sometimes, Al or Cr [1,2]. They are divided into sub-classes – 200, 250, 300, 350 and 400, according to their yield strength (in ksi) [3]. Particularly, Maraging-350 has the second highest content of cobalt – first is Maraging-400 – and the highest content of titanium, which are responsible for increasing the formation temperature of reversed austenite [3].

The metallurgical routine of its fabrication involves, after the proper fusion alloying, a solubilization step – usually performed at 820 °C, for 1 h – to dissolve the alloy elements in the iron austenite

matrix [2,4]. After that, the steel is cooled to room temperature (RT), in time varying from minutes to a few hours. This temperature path leads to a martensitic transformation of which the final product is a metastable structure, with the alloy elements forming an extended solid solution in iron, supposedly crystallized in the bcc structure.

Further, heat treatments in the 480–650 °C temperature range – a process of so-called *aging* – induce changes in the local chemical composition and may even favor the precipitation of intermetallic compounds. The tribological, mechanical or magnetic properties may be thus modified, according to several studies [4–6]. A large number of results, regarding the structural and magnetic changes that occurred as a result of an aging treatment, have been reported previously [7–10].

The aim of this study was to identify the aging effects – structural and magnetic – on the Maraging-350 steel, starting from samples solution annealed and stabilized in the martensitic state. This investigation was carried on with extreme care in the preparation of the specimens for characterizations in order to avoid or, at least, to minimize mechanical effects commonly observed from cutting, sieving or grinding the steel. This procedure is essential when searching exclusively for thermal effects; otherwise, mechanically induced transformations may mask the appropriate results. We took the same precautions in the description of a *virgin* (i.e. not aged) steel sample [7].

Here, the aging effects were followed through diffractometric and hyperfine analyses of samples aged under specific conditions (i.e., time and temperature) usually applied in the aging of the

* Corresponding author.

E-mail address: paesano@wnet.com.br (A. Paesano Jr.).

Referências

- [1] Decker, R. F., Eash, J. T., Goldman, A. J., “18% Nickel Maraging Steel,” em *Source book on maraging steels*, 1979, pp. 1-19.
- [2] Upson, P., “Centrifuge technology: the future for enrichment,” *World Nuclear Association, Annual Symposium*, 2001.
- [3] Belozarov, E. V., Sagaradze, V. V., Popov, A. G., Pastukhov, A. M., Pecherkina, N. L., “Formation magnetic texture in a high-strength maraging steel,” *Phys. Met. Metall.*, vol. 79, nº 6, pp. 606-613, 1995.
- [4] Bida, G. V., Sazhina, E. Y., Nichipuruk, A. P., Tsarkova, T. P., “Magnetic properties and hardness of maraging steel 08X15H512T and nondestructive testing of retained austenite in parts,” *Magn. Methods*, vol. 44, nº 3, pp. 3-17, 2007.
- [5] Schmidt, M., Rohrbach, K., “Heat Treating of Maraging Steels,” *ASM Handbook : Heat Treating*, vol. 4, pp. 528-548, 1991.
- [6] Padial, A. G. F., “Caracterização microestrutural do aço maraging de grau 400 de resistência mecânica ultraelevada,” Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo - SP, 2002.
- [7] Magnée, A., Viatour, P., Drapier, J. M., Coutsouradis, D., Habraken L., “Microstructure, résistance et ténacité de l'acier maraging 13Ni (400),” *Cobalt*, pp. 3-10, 1973.
- [8] Alves, T.J.B., Nunes, G.C.S., Tupan, L.F.S., Sarvezuk, P.W.C., Ivashita, F.F., Oliveira, C.A.S., Paesano Jr., A., “Aging-Induced transformations of Maraging-400 alloys,” *Metall. Mater. Trans*, 2018.
- [9] Alves, T.J.B., Nunes, G.C.S., Sarvezuk, P.W.C., Ivashita, F.F., Andrade, A. M. H., Viegas, A., Paesano Jr., A., “Crystallographic, hyperfine and magnetic characterization of a maraging-400 alloy,” *Hyperfine Interact*, vol. 238, nº 45, 2017.

- [10] Chiaverini, V., “Aços e ferros fundidos,” *Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM*, nº 7, 2002.
- [11] Higgins, R. A., “Engineering metallurgy part 1: Applied physical metallurgy,” *ELBS*, p. 288, 1993.
- [12] Callister Jr., W. D., “Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução,” *LTC*, nº 5, 2000.
- [13] Bieber, C. G., “Progress with 25% nickel steels for high-strength applications,” *Source book on Maraging steels: American Society for Metals*, pp. 378-379, 1979.
- [14] Floreen, S., “The physical metallurgy of maraging steel,” *Metall. Rev.*, pp. 115-128, 1968.
- [15] Magnée, A., Drapier, J. M., Dumont, J., Coutsouradis, D., Habraken, L., “Cobalt containing high-strength steels,” *Centre D’information du Cobalt*, p. 128, 1974.
- [16] Padial, A. G. F., “Transformações de fase e propriedades mecânicas de um aço maraging sem cobalto,” Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 1994.
- [17] Mihalisin, J. R., Bieber, C. G., “Theoretical strength with iron-nickel maraging steels,” *J. Metals*, pp. 1033-1036, 1966.
- [18] Bain, E. C., “Nature of martensite,” *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 70, p. 25, 1924.
- [19] Santos, C. N., “Aspectos cristalográficos da transformação martensítica de uma liga Fe-27%Ni,” Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro - RJ, 2008.
- [20] Bhadeshia, H. K. D. H., “Worked examples in the geometry of crystals,” Institute of Materials, London, 2001.
- [21] Morris, C., Olson, G. B., “Dislocation theory of martensitic transformations in dislocations in solids,” *Elsevier Science Publishers*, 1986.

- [22] Schmidt, M., Rohrbach, K., "Heat Treating of Maraging Steels," *ASM Handbook: Heat Treating*, vol. 4, pp. 219-228, 1991.
- [23] Pardal, J. M., "Aço maraging classe 300: Propriedades mecânicas e magnéticas em diversas condições de tratamento térmico," Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, São Paulo - SP, 2012.
- [24] Viswanathan, U. K., Dey, G. K., Asundi, M. K., "Precipitation hardening in 350 grade maraging steel," *Metall. Mater. Trans.*, vol. 24A, pp. 2429-2442, 1993.
- [25] Lang, F. H., "Welding of Maraging steels," em *Welding Research Council*, New York, 1971.
- [26] Tewari, R., Mazumder, S., Batra, I. S., Dey, G. K. Banerjee, S., "Precipitation in 18 wt% Ni maraging steel of grade 350," *Acta Mater.*, vol. 48, pp. 1187-1200, 2000.
- [27] Li, X., Yin, Z., "Reverted austenite during in 18Ni(350) maraging steel," *Mater. Lett.*, vol. 24, pp. 239-242, 1995.
- [28] Viswanathan, U. K., Dey, G. K., Sethumandhavan, V., "Effects of austenite reversion during overageing on the mechanical properties of 18Ni (350) maraging steel," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 398, pp. 367-372, 2005.
- [29] Guo, Z., Li, D., Sha, W., "Quantification of precipitate fraction in maraging steels by X-ray diffraction analysis," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 20, pp. 126-130, 2004.
- [30] Habiby, F., Haq, A., Khan, A. Q., "Influence of austenite on the coercive force, electrical resistivity and hardness of 18% Ni maraging steels," *Mater. Des.*, vol. 13, nº 5, pp. 259-264, 1992.
- [31] Silva, J. J. M., "Análise de textura e propriedades magnéticas em aços maraging 300 e 350 em várias condições de tratamento," Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, 2005.
- [32] Pardal, J. M., Tavares, S. S. M., Terra, V. F., Silva, M. R., Dos Santos, D. R., "Modeling of precipitation hardening during the aging and overaging of 18Ni-Co-Mo-Ti maraging 300 steel," *J. Alloys Compd*, vol. 393, pp. 109-113, 2005.

- [33] Nunes, G. C. S., Sarvezuk, P. W. C., Alves, T. J. B., Biondo, V., Ivashita, F. F., Paesano Jr., A., "Maraging - 350 steel: Following the aging through diffractometric, magnetic and hyperfine analysis," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 421, pp. 457-461, 2017.
- [34] Nunes, G. C. S., Sarvezuk, P. W. C., Biondo, V., Blanco, M. C., Nunes, M. V. S., De Andrade, A. M. H., Paesano Jr. A., "Structural and magnetic characterization of martensitic Maraging-350 steel," *J. Alloys Compd.*, vol. 646, pp. 321-325, 2015.
- [35] Davis, J. R., "Properties and selection: Irons, steels, and high-performance alloys," *Metals Handbook*, vol. 10, n° 1, p. 796, 1990.
- [36] Tavares, S. S. M., Da Silva, M. R., Neto, J. M., Pardal, J. M. Cidra Fonseca, M. P., Abreu, H. F. G., "Magnetic properties of a Ni-Co-Mo-Ti maraging 350 steel," *J. Alloy. Comp.*, vol. 373, pp. 304-311, 2004.
- [37] Drapier, J. M., Viatour, P., Magnée, A. C., Coutsouradis, D., "Etude structurale de l'acier maraging, nuance 400," *Cobalt*, vol. 50, pp. 29-31, 1971.
- [38] Magnée, A., Viatour, P., Drapier, J. M., Coutsouradis, D., Habraken L., "Microstructure, résistance et ténacité de l'acier maraging 13Ni (400)," *Cobalt*, pp. 3-10, 1973.
- [39] Kawabe, Y., Nakazawa, K., Muneki, S., "Strengthening and toughening of 280kg/mm² grade maraging steels through control of microstructure," *Trans. Natl. Res. I. Met.*, vol. 20, n° 4, pp. 229-239, 1978.
- [40] Ahmed, M., Ali, A., Hasnain, S. K., Hashmi, F. H., Khan, A. Q., "Magnetic properties of maraging steel in relation to deformation and structural phase transformations," *Acta Metall. Mater.*, vol. 42, n° 3, pp. 631-638, 1994.
- [41] Garshelis, I. J., "Magnetic and magnetoelastic properties of 18 % nickel maraging steels," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 26, pp. 1981-1983, 1990.
- [42] Ahmed, M., Hasnain, K., Nasim, I., Ayub, H., "Magnetic properties of maraging steels in relation to nickel concentration," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 26A, pp. 1869 - 1876, 1995.

- [43] Pardal, J. M., Tavares, S. S. M., Cindra Fonseca, M. P., Silva, M. R., Neto, J. M., Abreu, H. F. G., "Influence of temperature and aging time on hardness and magnetic properties of the maraging steel grade 300," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, pp. 2276-2281, 2007.
- [44] Li, X. D., Yin, Z. D., Li, H. B., Lei, T. C., "Mössbauer study of the early stages of aging in Ni(350) maraging steel," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 33, pp. 277-280, 1993.
- [45] Li, X., Yin, Z., "Mössbauer study of the aging behavior of $^{18}\text{Ni}(350)$ maraging steel," *Mater. Lett.*, vol. 24, pp. 235-238, 1995.
- [46] Li, X., Yin, Z., Li, H., "Mössbauer study of the 430 °C decomposition of $^{18}\text{Ni}(350)$ maraging steel," *J. Mater. Sci.*, vol. 15, pp. 314-316, 1996.
- [47] Yin, Z. D., Li, X. D., Zheng, M. Z., "Mössbauer study of the early stages of ageing in an Fe-19Co-14Mo-10Ni maraging steel," *J. Mater. Sci.*, vol. 12, pp. 179-181, 1993.
- [48] Li, X., Yin, Z., Wang, Y., Zheng, M., "Mössbauer study of the composition fluctuation during spinodal decomposition in a 3.5 GPa Fe-10%Ni-14%Mo-19%Co (wt.%) maraging steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 212, pp. 182-185, 1996.
- [49] ASTM E3-80, "Standard guide for preparation of metallographic specimens," *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 03.01, 1989.
- [50] ASTM E407-07, "Standard practice for microetching metal and alloys," *ASTM International*, 2005.
- [51] "Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) Powder Diffraction File (PDF), PDF-2, Sets 1-47," *International Centre for Diffraction Data*, 2004.
- [52] "ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)," [Online]. Available: www.portaldapesquisa.com.br/data_bases/sites. [Acesso em 15 05 2018].
- [53] Rodriguez-Carvajal, J., Fullprof, version 2.4.2, Grenoble - FR, 1993.
- [54] Young, R. A., "The Rietveld Method," *Oxford University Press, Oxford*, 1993.

- [55] Rietveld, H. M., "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, p. 65, 1969.
- [56] Malmros, G., Thomas, J. O., "Least-square structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 10, p. 7, 1977.
- [57] Young, R. A., Wiles, D. B., "Profile shape functions in Rietveld refinements," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 15, p. 430, 1982.
- [58] Brand, R. A., "Normos-90 Mössbauer fitting program package," *Laboratorium für Angewandte Physik – Universität Duisburg*, 1994.
- [59] Sinha, A. K., Bruckley, R. A., Hume-Rothery, W., "Equilibrium diagram of the iron-molybdenum system," *J. Iron Steel Inst.*, vol. 205, pp. 191-195, 1967.
- [60] Van Der Kraan, A. M., Buschow, K. H. J., "The ^{57}Fe Mössbauer isomer shift in intermetallic compounds of iron," *Phys. Rev. B*, vol. 138, pp. 55-62, 1986.
- [61] Davydov, A., Kattner, U. R., "Thermodynamic assessment of the Co-Mo system," *J. Phase Equilib.*, vol. 20, pp. 5-16, 1999.
- [62] Davis, J. R., "Nickel, cobalt, and their alloys," *ASM Handbook*, pp. 356-361, 2000.
- [63] Vincze, I., Campbell, I.A., "Mössbauer measurements in iron based alloys with transition metals," *J. Phys. F: Metal Phys.*, vol. 3, p. 647 – 663, 1973.
- [64] Marcus, H.L., Fine, M.E., Schwartz, L.H., "Mössbauer effect study of solid solution and precipitated Fe rich FeMo alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 38, n° 12, pp. 4750 - 4758, 1967.
- [65] Pickardt, B., *Dissertation, Institute of Physical Chemistry, Hamburg*.
- [66] ASTM E 112 – 13: Standard test methods for determining average grains size.

