



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Glécilla Colombelli de Souza Nunes

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO AÇO
MARAGING-350 TRATADO TERMICAMENTE
SOB DIFERENTES CONDIÇÕES**

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

Maringá – PR
2015



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Glécilla Colombelli de Souza Nunes

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO AÇO
MARAGING-350 TRATADO TERMICAMENTE
SOB DIFERENTES CONDIÇÕES**

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá para a obtenção
do título de mestre em Física.

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

Maringá – PR
2015

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

N972s Nunes, Glécilla Colombelli de Souza
Síntese e caracterização do aço Maraging-350 tratado termicamente sob diferentes condições / Glécilla Colombelli de Souza Nunes. -- Maringá, 2015.
91 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.
Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior.
Coorientador: Prof. Dr. Paulo Willian Sarvezuk.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, 2015.
1. Liga Fe-18Ni-12Co-4,9Mo-1,35Ti. 2. Aço Maraging-350. 3. Austenita (Maraging). 4. Transformação martensítica (Maraging). 5. Refinamento Rietveld. 6. Espectroscopia Mössbauer. I. Paesano Júnior, Andrea, orient. II. Sarvezuk, Paulo Willian, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 21.ed. 538.4

AMMA-002985

Sumário

Resumo	5
Capítulo 1 - Introdução	7
Capítulo 2 - Os aços Maraging	11
2.1 Conceitos fundamentais	11
2.2 Desenvolvimento histórico.....	11
2.2 Metalurgia física.....	15
2.3 Influência dos elementos de liga	16
2.4 Endurecimento por precipitação.....	17
2.6 Propriedades estruturais – A difratometria de raios X	23
2.7 Propriedades Hiperfinas – A Espectroscopia Mössbauer	27
CAPÍTULO 3 - Descrição experimental	41
3.1 Preparação das amostras.....	41
3.1.1 Aço Maraging-350: Corte das amostras	41
3.1.2 Liga Fe-18Ni-12Co-1,35Ti-4,9Mo: Fusão e corte das amostras	42
3.1.3. Lixamento/polimento das lâminas	43
3.1.4. Tratamentos térmicos.....	45
3.2 Técnicas de caracterização	45
3.2.1 Difratometria de raios X (DRX)	45
3.2.2 Espectroscopia Mössbauer (EM)	46
Capítulo 4 - Resultados experimentais e Discussões	48
4.1 Difratometria de raios X.....	48
4.1.3 Maraging-350.....	48
4.1.3.1 Variações do parâmetro de rede da martensita	56
4.1.3.2 Austenita revertida no aço	58
4.1.4 Liga FNCTM	59
4.1.4.1 Variações do parâmetro de rede da martensita	64
4.1.4.2 Austenita revertida na liga	65
4.2 Espectroscopia Mössbauer	66
4.2.1 Maraging-350.....	66
4.2.2 Liga FNCTM	81
CAPÍTULO 5 – Conclusões	88
Referências	89

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus.

Agradeço aos meus pais, Gleris Fátima Colombelli de Souza e Angelo de Souza Filho, pelo amor e dedicação em todas os momentos da minha vida e às minhas irmãs, Priscilla Colombelli de Souza Correia e Glerian Colombelli de Souza Herreiro, pela inspiração e por me darem coragem no caminhar deste trabalho. Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior por todo apoio, incentivo e confiança. Também quero agradecer ao meu coorientador Prof. Dr. Paulo Willian Sarvezuk pela dedicação nas etapas desta dissertação. Agradeço aos integrantes do Grupo de Materiais Especiais da Universidade Estadual de Maringá (UEM) e a todos os meus amigos do curso. À CAPES pela bolsa de mestrado concedida no período entre agosto de 2013 a fevereiro de 2015 na UEM. E, por fim, mas não o menos importante, agradeço especialmente ao meu marido e amigo, Marcos Vinícius Salles Nunes, pelos conselhos e pelas incontáveis discussões acerca do tema. Esses momentos foram valiosos para o andamento e término deste trabalho, mas quero agradecer, principalmente, seu carinho e paciência durante essa fase.

Resumo

Nesta dissertação caracterizamos amostras de aço Maraging-350 (comercial) e a liga Fe-18Ni-12Co-4,9Mo-1,35Ti. A liga reflete a composição do aço Maraging-350 e foi preparada por fusão em forno a arco (em atmosfera inerte). O aço Maraging-350 e a liga Fe-18Ni-12Co-4,9Mo-1,35Ti foram submetidos a vários tratamentos térmicos, tanto para solubilização na fase γ (austenita), seguido de resfriamento até temperatura ambiente, quanto para posterior envelhecimento. As amostras foram caracterizadas estruturalmente, por difração de raios X (refinamento Rietveld), e quanto às propriedades hiperfinas, por espectroscopia Mössbauer. Os resultados revelaram que o resfriamento induz o sistema a uma transformação martensítica, cristalizando-o numa estrutura cúbica de corpo centrado (martensita). Os parâmetros cristalográficos e hiperfinos da liga encontrados para os dois grupos de amostras desenvolvidos nesse trabalho são similares àqueles reportados na literatura para o aço Maraging-350. Também se observa que os tratamentos térmicos de envelhecimento promoveram a formação de austenita revertida, em teores que variam com a temperatura e o tempo do tratamento térmico, o que vale tanto para o aço quanto para a liga.

Palavras-chave: aço Maraging, liga Fe-18Ni-12Co-4,9Mo-1,35Ti, austenita, transformação martensítica, refinamento Rietveld, espectroscopia Mössbauer.

Abstract

In this dissertation, we characterized a sample of commercial Maraging-350 steel 1 and Fe-18Ni-12Co-4,9Mo-1,35Ti alloy. The alloy corresponds to Maraging-350 steel composition and was made by arc-melting (inert atmosphere). The Maraging-350 steel and Fe-18Ni-12Co-4,9Mo-1,35Ti alloy were submitted to different heat treatments, for solubilization in the γ - phase (austenite), followed by cooling to room temperature and also for further aging. The samples were structurally characterized by X-ray diffraction (Rietveld method) and by Mössbauer spectroscopy for the magnetic and hyperfine properties. The results revealed that the cooling induced a martensitic transformation in the system to, crystallizing it into a body-centered cubic structure (martensite). The crystallographic and hyperfine parameters of the alloy found for the two sample groups developed in this work are consistent with those found in the literature for Maraging-350 steels. It was also observed that the aging heat treatments generate the formation of reversed austenite in relative amounts that vary with the temperature and time of treatment, in either the steel or the alloy.

Keywords: Maraging steel, Fe-18Ni-12Co-4,9Mo-1,35Ti alloy, austenite, martensitic transformation, Rietveld Method and Mössbauer Spectroscopy.

Capítulo 1 - Introdução

As ligas metálicas, de acordo com sua composição, são frequentemente agrupadas em duas classes distintas, que são: não ferrosas e ferrosas. As **ligas não ferrosas** são todas aquelas que não possuem o ferro como base, por exemplo, o latão (liga de cobre e zinco, onde o zinco é o elemento de liga predominante). Já as **ligas ferrosas** são aquelas nas quais o ferro é o componente principal.

As ligas ferrosas são produzidas em maiores quantidades devido a abundância do elemento principal (pois, minério de ferro, que é de onde se extrai o ferro, ainda existe em grande quantidade no interior da crosta terrestre) e devido a sua versatilidade, no sentido de que, propriedades físicas e mecânicas desta liga podem variar de acordo com a composição química e o teor de carbono presente, o que garante uma diversidade de aplicações deste material. As ligas ferrosas podem ser classificadas em: ferros fundidos e aços [1], sendo este último atualmente o mais importante e empregue de forma intensiva, por exemplo, em máquinas, ferramentas, construção civil, energia nuclear etc.

Chiaverini [2] defini os aços da seguinte forma:

"Aço é uma liga ferro-carbono, contendo geralmente de 0,008% até aproximadamente 2,11% de carbono, além de certos elementos residuais, resultantes dos processos de fabricação".

Os aços podem ser classificados em dois grupos: aço carbono (segue a definição de Chiaverini citada acima) e aço-liga (aço carbono que apresenta outros elementos de liga ou elementos residuais em teores acima dos que são considerados normais para o material). Existem subclasses dentro de cada tipo de aço que podem ser divididas, por exemplo, quanto a concentração de carbono, ou seja, baixo ($< 0,3\% \text{ C}$), médio ($0,3\% < \text{C} < 0,6\%$) e elevado ($0,6\% < \text{C} < 2,11\%$); e quanto aos teores de elementos de ligas: aço de baixo teor, menos que 8% de elementos de liga, e aço de alto teor, com elementos de liga acima de 10%. De forma geral, as principais características dos aços são: grande maleabilidade e durabilidade, e boa condutividade elétrica e térmica [1,2].

A figura 1 resume as classificações das ligas metálicas discutidas anteriormente.

Neste trabalho o aço estudado é o **aço Maraging**, que apresenta alto teor de elementos de liga e baixíssimo teor de carbono. Os aços Maraging constituem uma classe de aços de ultra-alta resistência mecânica. Possuem várias aplicações, que vão desde equipamentos esportivos a componentes industriais e aeronáuticos. Além disso, são

usados também como rotores de alta velocidade em motores de histerese de ultracentrífugas [3,4]. Por essas aplicações, são considerados materiais estratégicos e sua comercialização é controlada [5]. No Brasil, a utilização do aço Maraging é direcionada às pesquisas na área nuclear para a produção de energia elétrica e ao desenvolvimento de centrífugas para enriquecimento de urânio, que pode ser aplicado na fabricação de combustível em submarinos nucleares que protegem a costa brasileira. Deste modo, o Brasil visa fabricar o próprio combustível nuclear, sem nenhuma dependência externa e adquirir o conhecimento para projetar e construir plantas nucleares de potência [6], para isto, busca o desenvolvimento de vários tipos de materiais, antes importados, como o aço Maraging. Lembrando, que o Brasil tem como diretriz o emprego pacífico da energia nuclear como estabelece nossa Constituição Federal [7].

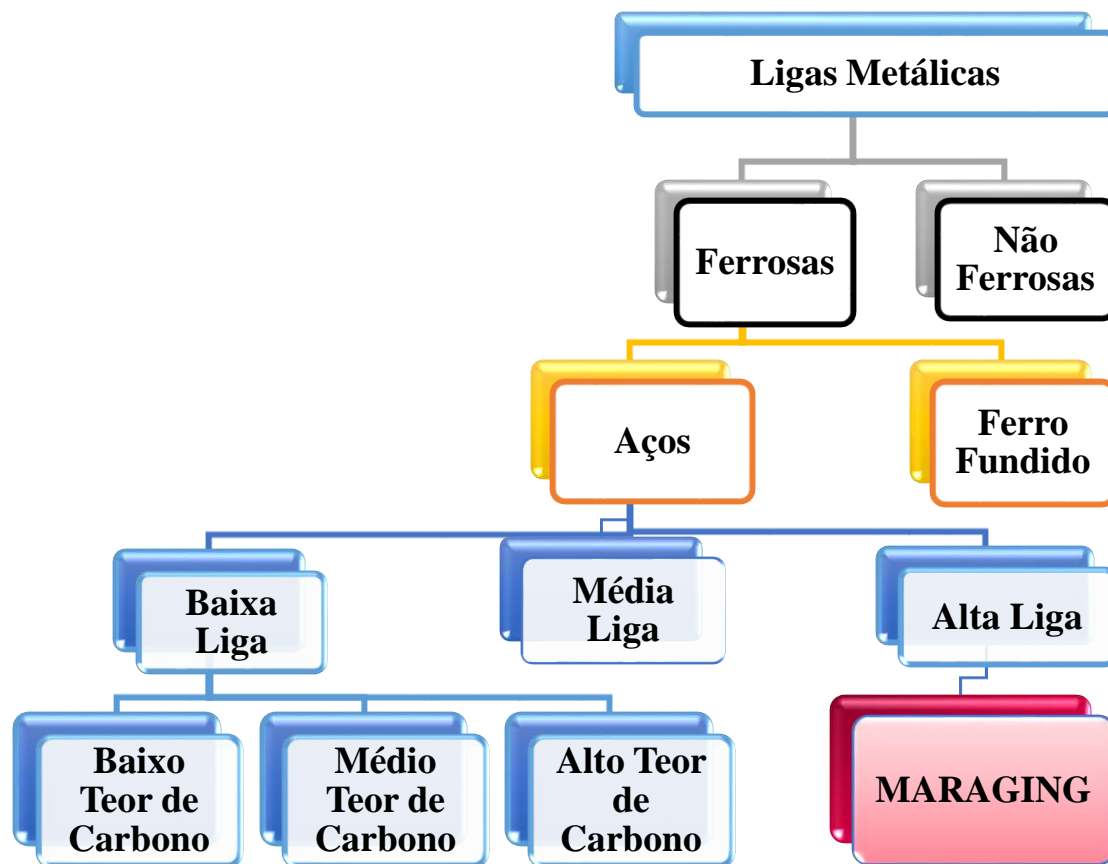


Figura 1 Esquema de classificação para as várias ligas metálicas (modificado) [1].

O termo “Maraging” é atribuído tanto à matriz martensítica, quanto ao seu mecanismo de endurecimento por precipitação de compostos intermetálicos, quando submetido ao tratamento térmico de envelhecimento, portanto, do inglês: *mar* (de martensita) + *aging* (de envelhecimento) [4]. Os principais elementos da composição

do aço Maraging são: ferro, níquel, cobalto, molibdênio e titânio. Há várias classes de aços Maraging, porém os mais utilizados são aqueles com 18% de níquel (séries 200, 250, 300 e 350) e 13% de níquel (série 400). Os números entre parênteses representam os limites de resistência desses aços (em unidades de Ksi) que são obtidos após o tratamento térmico de envelhecimento. Cada série possui uma concentração específica dos outros elementos de liga [3,4].

Os objetivos do presente trabalho são:

- 1.** Analisar o comportamento das propriedades estruturais e magnéticas do aço Maraging-350, adquirido em colaboração com Centro Tecnológico da Marinha (CTM-ARAMAR/SP), em diferentes condições de tratamentos térmicos.
- 2.** Estudar o efeito das condições de tratamentos térmicos (solubilização e envelhecimento) usualmente reportados na literatura para o aço Maraging-350, mas subtraindo o efeito dos elementos de liga presentes em pequenas quantidades no aço comercial (nitrogênio, silício, enxofre, alumínio etc.). Para isto, a liga Fe-18%Ni-12%Co-1,5%Ti-4,9%Mo, cuja composição (em massa) reflete aquela da matriz do aço Maraging-350, foi preparada com alta pureza e processada termicamente em atmosfera não-reativa (atmosfera de argônio).
- 3.** Confrontar os resultados das análises obtidas do Maraging-350 com os da liga Fe-18%Ni-12%Co-1,5%Ti-4,9%Mo.

Para tal, as amostras do aço Maraging-350 e da liga produzida foram caracterizadas estruturalmente, por difração de raios X, e quanto suas propriedades hiperfinas, por espectroscopia Mössbauer. A técnica de difração de raios X analisa a estrutura cristalina dos materiais, permitindo sua identificação e caracterização. Neste trabalho, o objetivo desta técnica é avaliar o fenômeno de reversão da austenita, assim como, observar a variação do parâmetro de rede desta fase e da fase martensítica para diferentes condições de tratamentos térmicos. Já a técnica de espectroscopia Mössbauer visa a caracterização dos parâmetros hiperfinos das amostras quando submetidas aos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento para diferentes tempos e temperaturas.

Com objetivo de dar subsídios ao leitor desta dissertação, no capítulo dois são apresentados alguns elementos históricos que circunstanciam o desenvolvimento dos aços Maraging e uma revisão da literatura a respeito da metalurgia física, estrutura

crystalina e propriedades hiperfinas desses aços. O capítulo três apresenta a descrição dos procedimentos experimentais e as técnicas de preparação das amostras. O quarto capítulo, é destinado à apresentação dos resultados experimentais obtidos nesta pesquisa e às análises e discussões acerca dos dados. Por fim, no capítulo cinco, são expostas as principais conclusões obtidas durante o desenvolvimento da pesquisa.

Capítulo 2 - Os aços Maraging

Neste capítulo são discutidos os conceitos fundamentais para a compreensão da formação e do comportamento dos aços Maraging devido aos processos de tratamento térmico. Depois de introduzir uma descrição sumária sobre o desenvolvimento histórico destes aços serão abordadas as suas principais características e propriedades.

2.1 Conceitos fundamentais

A **martensita (α)** é uma fase metaestável que surge nos aços, particularmente nos aços com carbono, quando são resfriados muito rapidamente, a partir da fase **austenita (γ)**, cuja estrutura cristalina é cúbica de face centrada (CFC). A transformação austenita-martensita não envolve difusão atômica e é denominada **transformação martensítica** e não é exclusiva de ligas ferro-carbono. Os aços Maraging são ligas resultantes de uma transformação martensítica, que resulta em uma fase denotada por α' , considerada de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), mas cuja formação não depende da taxa de resfriamento [1,8].

Dois morfologias diferentes da martensita – i.e. em ripas e lamelar – são possíveis. Para ligas que contêm menos de 0,6% de carbono os grãos da martensita se formam em ripas (isto é, placas longas e finas), lado a lado, e alinhadas paralelamente umas às outras. Já a martensita lenticular forma-se em ligas que contêm concentrações de carbono superiores a 0,6%. Nesta estrutura os grãos adquirem uma aparência em forma de agulhas [1,4,9].

Nos aços Maraging a martensita apresenta uma microestrutura em forma de ripas, que é a mais desejável para estes aços, pois esta estrutura é mais dura e tem maior tenacidade do que a martensita lenticular. A estrutura cristalina dos aços Maraging, reportada na literatura, é cúbica de corpo centrado (CCC) [4,9,10]. A propósito, deve ser mencionado que a fase α' é ferromagnética enquanto que a fase γ é paramagnética [1,2,10].

2.2 Desenvolvimento histórico

A fabricação e o estudo dos aços Maraging remonta ao final da década de 50. O trabalho publicado por Clarence George Bieber [11], que investigou ligas que continham 25 e 20% de níquel, é um dos primeiros trabalhos sobre o desenvolvimento

dos aços Maraging. Neste artigo, o pesquisador discorre sobre o tratamento térmico de envelhecimento da estrutura martensítica das ligas¹ Fe-20%Ni-1,7%Ti-0,2%Al-0,4%Nb e Fe-25%Ni-1,6%Ti-0,2%Al-0,4Nb (% em massa). Os resultados da liga com 25% de níquel mostraram que a estrutura não era totalmente martensítica depois dos tratamentos térmicos e que a temperatura de início da transformação martensítica (M_i) encontrava-se abaixo da temperatura ambiente.

Já com a liga 20% de níquel, Bieber obteve no resfriamento até a temperatura ambiente a estrutura totalmente martensítica, porém esta liga não apresentava boa qualidade com relação a tenacidade à fratura² e limite de resistência mecânica. Portanto, os trabalhos de Bieber prosseguiram para encontrar uma liga cuja as propriedades desejáveis (por exemplo, endurecimento da martensita sem perda da tenacidade do material) fossem alcançadas [11,8].

Em 1962 Decker, Eash e Goldman [12] notaram que adições combinadas de cobalto e molibdênio nas ligas com Fe-18%Ni produziam um endurecimento maior na matriz martensítica durante o tratamento térmico de envelhecimento do que ligas com a adição de apenas molibdênio (ver figura 2), esse endurecimento proporcionado pela combinação desses dois elementos é conhecido como efeito sinérgico. Os pesquisadores também perceberam que adições de titânio em Fe-18,5%Ni-7%Co-5%Mo proporciona um endurecimento adicional a essa liga.

Estudos posteriores, realizados por Floreen e Speich [13], sobre as ligas Fe-18%Ni-8%Co-X (% em massa) onde X era um dos elementos químicos (i.e., alumínio, berílio, manganês, titânio, molibdênio, silício e nióbio), mostraram a influência dos elementos de ligas (X) combinados a Fe-18%Ni-8%Co. Floreen e Speich também observaram que as ligas Fe-18%Ni-8%Co possuem maior tenacidade à fratura quando adicionado a elas o molibdênio. Outra observação realizada por esses pesquisadores está relacionada a adição de 2% de molibdênio nas ligas Fe-18%Ni-8%Co-1%Al e Fe-18%Ni-8%Co-1%Ti. De acordo com os dados obtidos pelos autores, esta adição aumenta a tenacidade à fratura do material, devido ao molibdênio diminuir a segregação dos elementos de liga nos contornos de grão, e portanto, evitando a ocorrência de fratura intergranular.

¹ A liga com 20% de níquel foi tratada a 815 °C e 510 °C durante 1 hora enquanto que a liga com 25% de níquel foi tratada a 815 °C, 704 °C e 510 °C nos respectivos tempos 1, 4 e 1 hora.

² Tenacidade à fratura é um parâmetro indicativo da resistência de um material à fratura quando uma trinca (ou outro defeito concentrador de tensões) está presente [1].

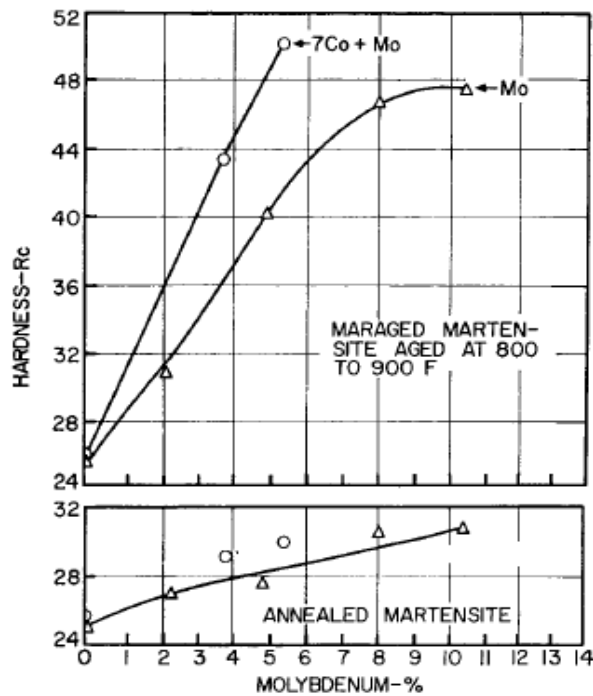


Figura 2 Efeito do molibdênio (Mo) e do Mo + 7% Co na dureza das ligas de 18,5 até 20,1% de níquel com o ferro balanceado. Amostra solubilizada a 871 °C durante 1 hora e envelhecida nas temperaturas 427 °C e 482 °C durante 3 e 10 horas [12].

Também se concluiu no trabalho de Floreen e Speich, que o cobalto proporciona um endurecimento por solução sólida nas ligas quaternárias que possuem os elementos de liga citados anteriormente com a exceção do molibdênio. Nas ligas quaternárias com molibdênio obteve-se um endurecimento devido à diminuição da solubilidade desse elemento na matriz devido a presença de cobalto [9].

Como dito anteriormente, os aços Maraging com 18% de níquel podem apresentar as seguintes classes: 200, 250, 300 e 350. Essas classes representam os limites de máxima resistência [1] obtido após o tratamento térmico de envelhecimento, ou seja, 200 Ksi (1379 MPa), 250 Ksi (1724 MPa), 300 Ksi (2068 MPa) e 350 Ksi (2413 MPa)³. A tabela 1 exhibe as composições químicas destas classes de Maraging [8,4].

Tabela 1 Composição química dos aços Maraging (% em massa) das classes 200, 250, 300 e 350 [4,8].

Classes	Fe	Ni	Co	Mo	Al	Ti
200	Bal.	17 - 19	8 - 9	3 - 3,5	0,05 - 0,15	0,15 - 0,25
250	Bal.	17 - 19	7 - 8,5	4,6 - 5,2	0,05 - 0,15	0,5 - 0,8
300	Bal.	18 - 19	8,5 - 9,5	4,6 - 5,2	0,05 - 0,15	0,5 - 0,8
350	Bal.	17,5 - 18,5	12 - 12,5	3,8 - 4,9	0,10 - 0,15	1,4 - 1,7

³ 1 Ksi = 6,89476 MPa.

O aço Maraging 18%Ni (350) foi desenvolvido posteriormente à liga 18%Ni (300) e, como pode ser observado na tabela 1, ele possui quantidades de cobalto e titânio mais elevadas e um teor de molibdênio ligeiramente inferior a liga 18%Ni (300) [8].

Aços Maraging sem cobalto ou com teores inferiores do que as ligas citadas anteriormente têm sido desenvolvidas (ver tabela 2). O início do desenvolvimento desta nova família de aços Maraging ocorreu no final da década de 70 e início da década de 80 e foi devido à falta de disponibilidade de cobalto à alta nos preços desse elemento químico (ver figura 3) [3,8].

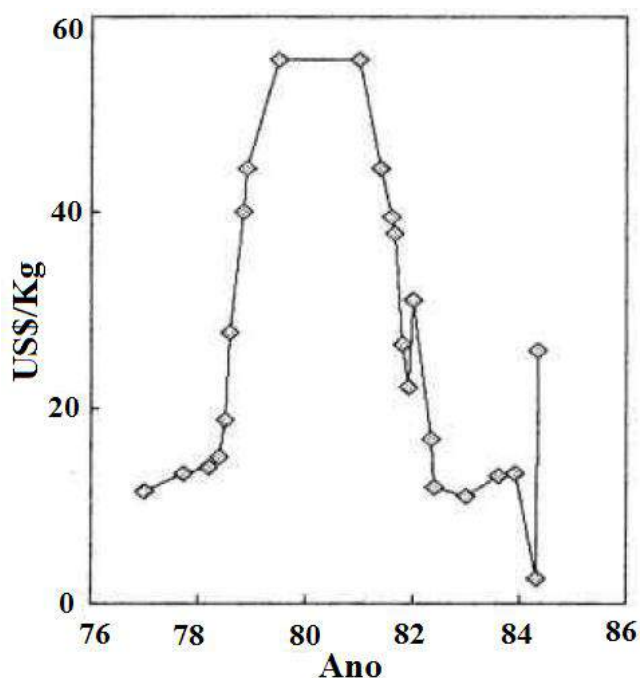


Figura 3 Evolução do preço do cobalto durante o final da década de 70 e início da década de 80 [14].

Tabela 2 Composição química (% em massa) dos aços Maraging sem e com baixo teor cobalto [8].

Liga	Fe	Ni	Co	Mo	Al	Ti	Nb
Sem cobalto 18%Ni (200)	Bal.	18,5	-	3,0	0,1	0,7	-
Sem cobalto 18%Ni (250)	Bal.	18,5	-	3,0	0,1	1,4	-
Baixo teor de cobalto 18%Ni (250)	Bal.	18,5	2,0	2,6	0,1	1,2	0,1
Sem cobalto 18%Ni (300)	Bal.	18,5	-	4,0	0,1	1,85	-

A seguir são apresentados os principais aspectos da metalurgia física dos aços Maraging.

2.2 Metalurgia física

Dois objetivos fundamentais regem o tratamento térmico de envelhecimento da estrutura martensítica dos aços Maraging: primeiro, formar uma distribuição uniforme de precipitados intermetálicos finos cujo objetivo é reforçar a matriz martensítica; segundo, minimizar ou eliminar a reversão da martensita metaestável para a austenita e a ferrita [8]. Por conseguinte, esses objetivos podem ser alcançados através do entendimento do diagrama de fases. Deste modo, como as características de transformações de estado sólido dos aços Maraging estão relacionadas ao diagrama de fase Fe-Ni (equilíbrio e metaestável) [4,9,15] podemos extrair destes diagramas informações que podem nos auxiliar na compreensão do comportamento desta liga quando submetida a diferentes tratamentos térmicos [8,16]. Alcançando, portanto, os objetivos citados anteriormente.

Como observado no início desta seção, o sistema Fe-Ni é regido por dois diagramas de fases, um em equilíbrio e o outro metaestável, respectivamente, eles estão representados nas figuras 4 e 5. A figura 4 apresenta, nas quantidades de níquel entre 10% a 35% e a baixas temperaturas, as fases de equilíbrio austenita e ferrita [17].

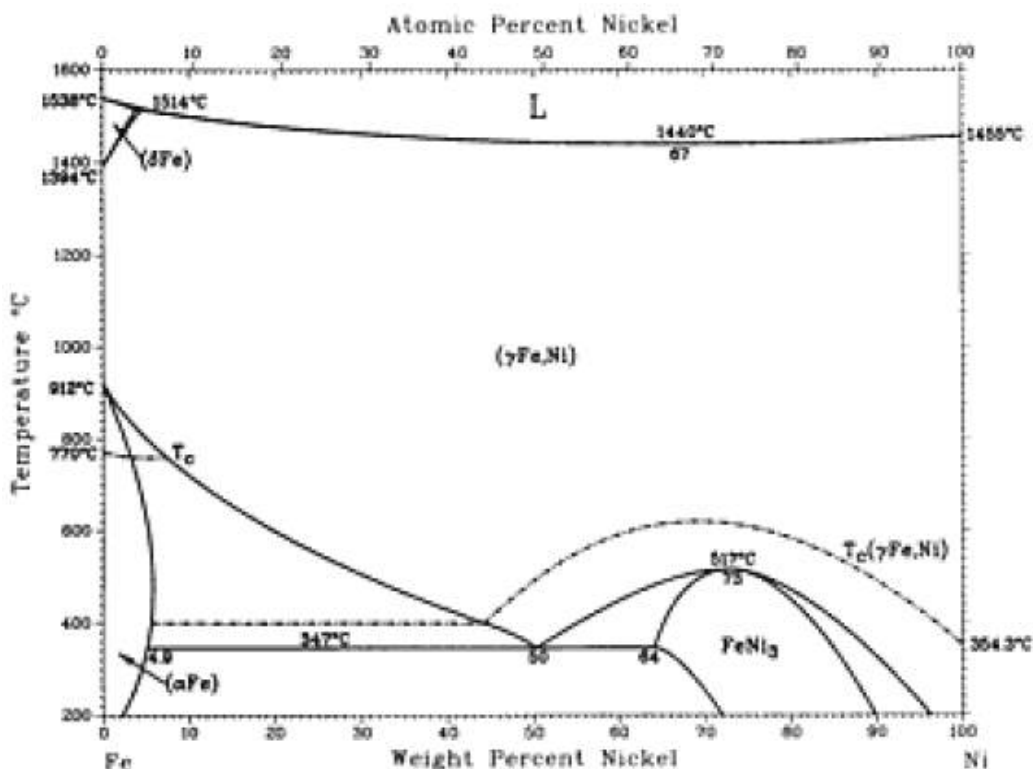


Figura 4 Diagrama de equilíbrio Fe-Ni [17].

O diagrama metaestável (ver figura 5) apresenta quais são as temperaturas de início (M_i) e término (M_f) da transformação martensítica em função do teor de níquel. Pode-se

verificar que a transformação martensítica exibe uma histerese térmica, ou seja, uma diferença entre a temperatura de término da reversão da martensita e a temperatura de início da transformação martensítica conforme aumenta o teor de níquel [8]. Também pode-se apreciar no diagrama metaestável que a temperatura M_i decai com o aumento do teor de níquel, por exemplo, de 20% para 25% de níquel a temperatura M_i decai de ~ 220 °C para ~ 120 °C [4].

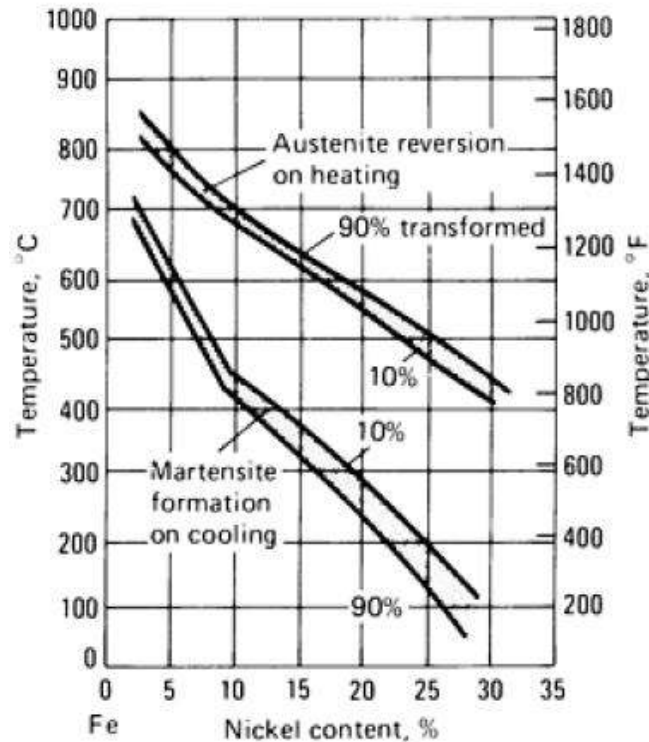


Figura 5 Diagrama metaestável da fase Fe-Ni [8].

Vale ressaltar que no diagrama metaestável não são considerados os elementos de liga: cobalto, titânio e molibdênio e as temperaturas M_i e M_f da transformação martensítica podem ser modificadas de acordo com os elementos de liga presente, conforme abordaremos na próxima seção [17].

2.3 Influência dos elementos de liga

Os elementos de liga têm efeito significativo nas temperaturas M_i e M_f e a morfologia da martensita é dependente destes valores, pois altas temperaturas de M_i favorecem a formação da martensita em ripas que é desejável para o aço Maraging, como visto na seção 2.1. Portanto, a adição de elementos que tendem a diminuir M_i (isto é.

níquel, molibdênio e titânio) deve ser cautelosa, pois pode favorecer a formação de martensita lenticular.

O cobalto aumenta a temperatura M_i , de modo que, quantidade de outros elementos de liga podem ser acrescentados, permitindo que a transformação martensítica ocorra antes que o material atinja a temperatura ambiente. Segundo o observado na seção 2.1, o cobalto ainda diminui a solubilidade do molibdênio na matriz martensítica que, devido a isto, aumenta a quantidade de precipitado contendo esse elemento [4,8,13,18].

O molibdênio atua nos aços Maraging como o principal agente endurecedor. No tratamento térmico de solubilização ele contribui com o endurecimento por solução sólida e, durante o envelhecimento na forma de compostos intermetálicos do tipo Ni_3Mo [8].

O titânio é utilizado como um endurecedor suplementar nos aços Maraging, pois em excesso pode reduzir a ductilidade do material tanto antes quanto após o envelhecimento [8].

A adição de aproximadamente 0,2% de alumínio também contribui com um ligeiro aumento na temperatura M_i , que não é afetado por adições posteriores de outros elementos. Este efeito, combinado com a capacidade desoxidante deste elemento, é o responsável pela utilização de cerca de 0,1% de alumínio nos aços Maraging 18% Ni (como pode ser observado na tabela 2). Além disso, com esse teor de alumínio há um aumento na tenacidade desses materiais [8,15].

Alguns elementos são indesejáveis nestas ligas, por exemplo, nitrogênio, carbono e oxigênio, pois são reativos com o alumínio e o titânio. Portanto, teores elevados destes elementos podem prejudicar a qualidade das propriedades mecânicas destes aços.

A maioria dos aços Maraging apresentam temperaturas M_i de aproximadamente 200 °C a 300 °C e são totalmente martensíticos a temperatura ambiente [8].

2.4 Endurecimento por precipitação⁴

De modo geral, as ligas que são endurecidas por este processo respondem aos tratamentos térmicos da seguinte forma:

1º) Todos os átomos do soluto são dissolvidos para formar uma solução sólida supersaturada. Nos aços Maraging, a fase martensítica α' é supersaturada em níquel, titânio e molibdênio [1,19].

⁴ Também chamado de endurecimento por envelhecimento [1].

2º) No reaquecimento para alguma temperatura intermediária há a formação de uma dispersão fina de precipitados que propiciará um limite de resistência elevado para essas ligas [1,19].

Estas duas situações são obtidas mediante dois tratamentos térmicos diferentes: **solubilização e envelhecimento**.

O tratamento térmico de solubilização corresponde ao aquecimento da liga acima da temperatura final de transformação da austenita (A_f) permanecendo por um tempo para dissolver os elementos de liga em solução sólida depois resfria-se o material até a temperatura ambiente e, neste momento, a transformação da martensita estará completa. Para os aços Maraging 18%Ni (200), (250), (300) e (350) as condições reportadas na literatura para este tratamento são: 815 °C durante 1 hora ou 900 °C durante 40 minutos, ambos com o resfriamento ao ar [8,9,19].

O tratamento térmico de envelhecimento nos aços Maraging é realizado após o tratamento descrito anteriormente, e consiste em um reaquecimento da liga até uma determinada temperatura que pode estar entre 455 °C até 510 °C por tempos variados de 3 a 12 horas [8]. A temperatura mais sugerida para os aços Maraging 18%Ni para realizar este tratamento é 480 °C, porém os tempos podem variar, por exemplo, 18% Ni (200), (250) e (300) são tratados de 3 a 8 horas, 18%Ni (350) de 6 a 12 horas [8]. Tanto o tempo quanto a temperatura de envelhecimento influenciam nas propriedades mecânicas dos aços Maraging. A figura 6, por exemplo, ilustra o efeito destas condições na dureza do aço 18%Ni (250). Observa-se que inicialmente a dureza aumenta rapidamente mas com o passar do tempo é atingido um ponto onde começa a diminuir. Esse comportamento é devido a dissolução dos precipitados endurecedores (Ni, Ti e Mo) e do surgimento da austenita revertida (seção 2.5) [8,20].

Habiby *et al.* [20] verificaram variações nos parâmetros de rede da fase α' nos aços Maraging 18%Ni (350) com o aumento temperatura de envelhecimento. A figura 7 retrata esse comportamento. Pode-se observar que há uma redução nos valores dos parâmetros de rede da fase α' quando a temperatura varia de 400 °C para 460 °C, de acordo com os pesquisadores, esta diminuição é atribuída a formação de precipitados de estequiometria do tipo A_3B . No valor mínimo da fase γ (650 °C) começa aumentar o valor dos parâmetros de rede. Este comportamento também é devido a reações de precipitação que ocorrem nestes aços durante o tratamento térmico de envelhecimento.

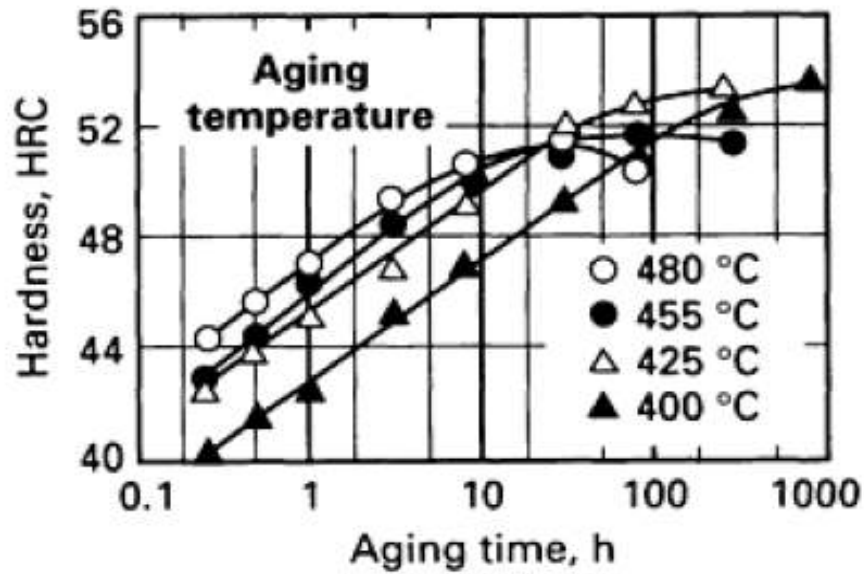


Figura 6 Efeito da temperatura e do tempo de envelhecimento na dureza de um aço Maraging 18%Ni (250) [8].

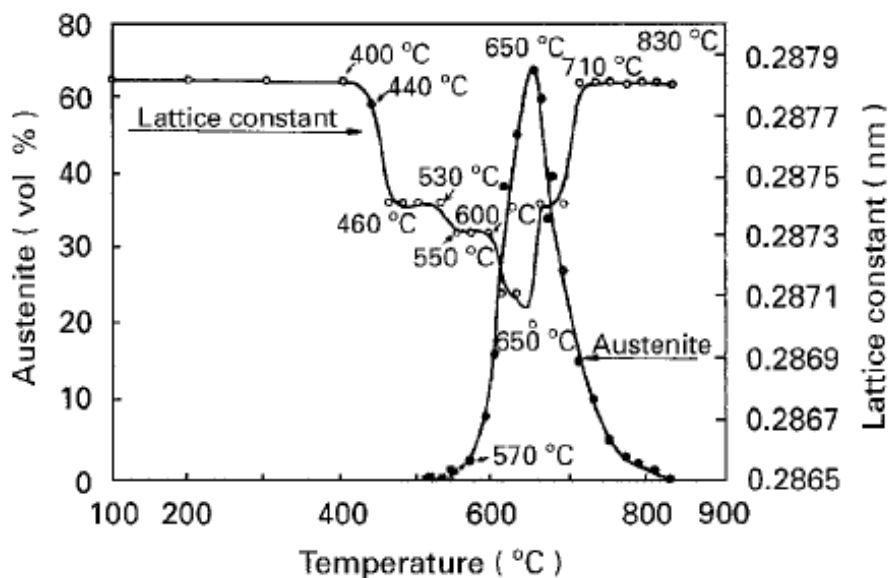


Figura 7 Variação dos parâmetros de rede da fase α' e do volume porcentual da fase γ presente no aço Maraging 18%Ni (350) com o decorrer da temperatura de envelhecimento [20].

Z. Guo *et al.* [21] observaram nos aços Maraging 18%Ni (250), através da técnica de difração de raios X, que os parâmetros de rede também diminuíam de 2,878 (Å) para 2,874 (Å) depois de envelhecidas a 460 °C.

Tewari *et al.* [22] e Viswanathan *et al.* [23] investigaram a evolução dos precipitados nos aços Maraging-350 durante o envelhecimento. As fases observadas por estes pesquisadores e os seus respectivos parâmetros de rede estão dispostas na tabela 3. A figura 8 apresenta as curvas de TTT (Temperatura-Tempo-Transformação) para a

precipitação das fases dos aços Maraging em baixas e altas temperaturas sugeridas por Tewari *et al.* [22].

As pesquisas realizadas por [22] revelaram também que nos estágios iniciais do envelhecimento (abaixo de 450°C) há uma distorção romboédrica da martensita supersaturada em elementos de liga. Esta situação é acompanhada da formação da fase ω que surgiu a partir da fase S [24]. As fases μ , Fe₂Mo, Ni₃(Ti, Mo) e Ni₃Mo são formadas acima de 450 °C [22,23].

Os resultados sobre formação de precipitados no aço Maraging-250 na condição 482 °C apresentados pelo grupo de pesquisa de Z. Guo *et al.* [21] também identificaram Ni₃Ti, Ni₃Mo, Fe₂Mo nos tempos 1, 3 e 10 horas. Já a 50 horas de tratamento térmico somente Fe₂Mo foi identificado na amostra. Nas amostras envelhecidas a 538 °C durante 1 hora e 3 horas o precipitado Fe₂Mo também foi identificado.

Tabela 3 Fases observadas nos aços Maraging 18%Ni (350) [22].

Fase	Estequiometria	Estrutura cristalina	Parâmetros de rede
α'	-	Cúbica de corpo centrado	$a = 2,8812 \text{ \AA}$
γ	-	Cúbica de face centrada	$a = 3,5852 \text{ \AA}$
μ	A_7B_6	Romboédrica	$a = 4,751 \text{ \AA}$ $\alpha = 30,38^\circ$
S	A_8B	Hexagonal	$a = 7,04 \text{ \AA}$ $c = 2,48 \text{ \AA}$
X	A_3B	Hexagonal	$a = 2,55 \text{ \AA}$ $c = 8,30 \text{ \AA}$
ω	A_2B	Hexagonal	$a = 3,9 - 4,05 \text{ \AA}$ $c = 2,39 - 2,48 \text{ \AA}$
Fe ₂ Mo	A_2B	Hexagonal	$a = 4,745 \text{ \AA}$ $c = 7,754 \text{ \AA}$
Ni ₃ (Ti, Mo)	A_3B	Hexagonal	$a = 5,101 \text{ \AA}$ $c = 8,307 \text{ \AA}$
Ni ₃ Mo	A_3B	Ortorrômico	$a = 5,064 \text{ \AA}$ $b = 4,224 \text{ \AA}$ $c = 4,448 \text{ \AA}$

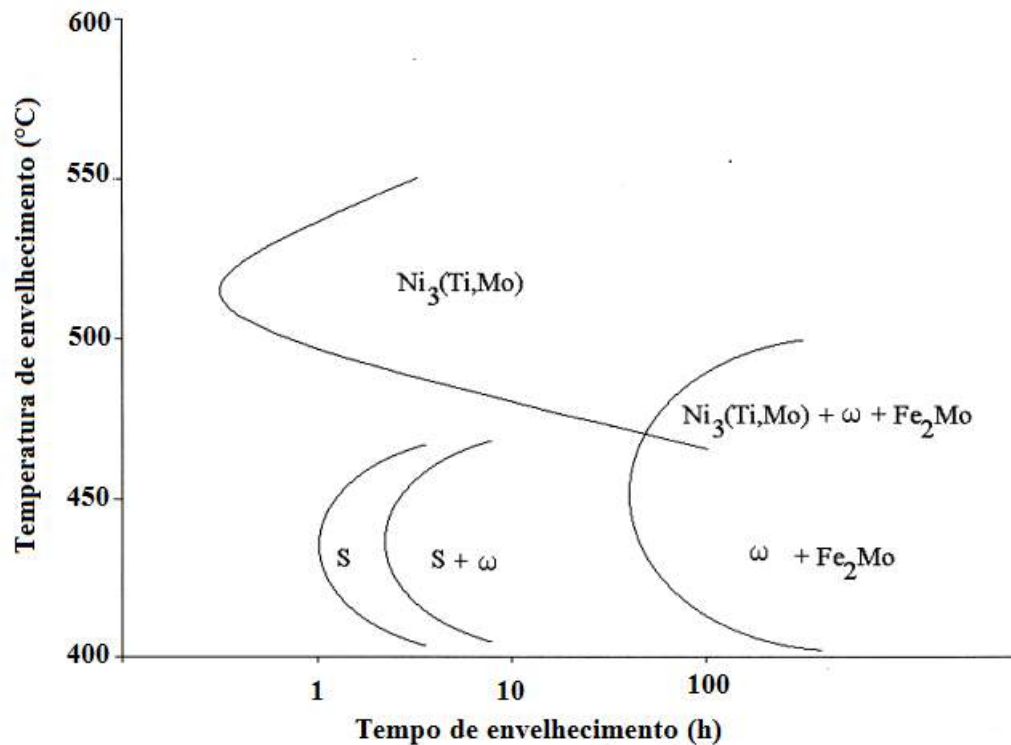


Figura 8 Curvas TTT correspondentes à precipitação de compostos intermetálicos para o aço Maraging-350 (modificado) [22].

2.5 Austenita revertida

De acordo com Viswanathan *et al.* [25] a austenita pode ser introduzida na microestrutura dos aços Maraging através de dois métodos diferentes de tratamentos térmicos. O primeiro consiste em aquecer a liga isotermicamente até a temperatura na qual acontece a dissolução dos precipitados intermetálicos, nesse momento, a austenita começa a surgir em regiões rica em níquel. Tempos prolongados nesta temperatura (superenvelhecimento) aumentam a quantidade de austenita que passa a ser chamada de austenita reversa. O segundo método consiste submeter o aço Maraging em um ciclo térmico entre a temperatura ambiente e a temperatura final de transformação da austenita (A_f). Quando a transformação austenítica estiver completa o material deve ser resfriado, porém a austenita não pode atingir a composição de equilíbrio. Nas regiões onde esta fase é pobre em elementos de liga ocorre a reação martensítica, e nas regiões onde há maior concentração de elementos de liga a austenita não se transforma, sendo chamada de austenita retida.

A tabela 4 apresenta os resultados dos estudos realizados por Viswanathan *et al.* [26] em um aço Maraging 18%Ni (350), que revelaram a reversão da austenita a uma temperatura de 640°C, cuja quantidade relativa aumentava com o decorrer do tempo.

Segundo estes pesquisadores, nos estágios iniciais do superenvelhecimento (1 a 8 horas), a austenita reversa ocasiona diminuição da resistência à tração e do escoamento, porém a ductilidade do material tende a aumentar significativamente. Não foi encontrada austenita reversa no tratamento térmico de 510 °C durante 3 horas.

Tabela 4 Teores de austenita revertida do aço Maraging 18%Ni (350) envelhecido para diferentes condições de tratamentos térmicos (modificada) [26].

Envelhecimento	Austenita (%)
510 °C / 3h	-
640 °C / 1h	8
640 °C / 2h	13
640 °C / 4h	22
640 °C / 6h	23
640 °C / 8h	24

A figura 9 mostra o comportamento da fração volumétrica da fase austenita em função do tempo de envelhecimento para a amostra de aço Maraging PH 13-8 Mo⁵ [27]. Os pesquisadores não detectaram a presença de austenita retida na amostra solubilizada (900 °C por 1,5 hora). A fase austenita aumentou, quase que linearmente, até 100 horas de envelhecimento. Depois de 100 horas, a fração volumétrica da fase austenita atinge um patamar em 29 %, e não é mais observado aumento desta fase, mesmo após 1000 horas de tratamento térmico.

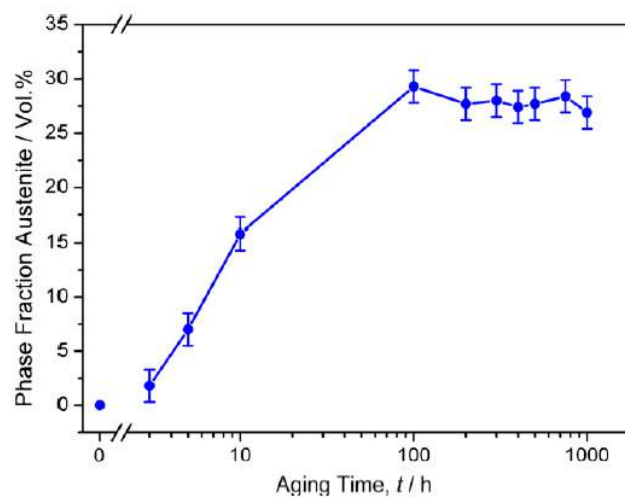


Figura 9 Fração volumétrica da fase austenita em função do tempo de envelhecimento. A temperatura de envelhecimento foi mantida constante até 575 °C [27].

⁵ Composição química (% em massa) do aço Maraging PH 13-8 Mo: Fe (bal.); 8,20 % Ni; 2,20 % Mo; 12,70 % Cr; 1,10 % Al e 0,03 % C.

Xiaodong e Zhongda [27] não detectaram reversão da austenita no aço Maraging 18%Ni (350) tratado a 430 °C após 64 horas, porém envelhecimentos a 500 °C durante 8 horas provocaram a formação de austenita reversa na forma de lâminas. Nessas mesmas condições, estes pesquisadores conseguiram através da técnica de difração de elétrons estimar o valor do parâmetro de rede da austenita como sendo, aproximadamente, 3,6 Å.

A tabela 5 apresenta a composição química da austenita revertida para o aço Maraging 18%Ni (350) em diferentes temperaturas de envelhecimento. O teor de níquel na austenita revertida em 500°C é duas vezes maior que o teor médio da liga. Isso indica que a formação desta fase é devido a segregação de átomos de níquel nos contornos do grão e nos contornos da martensita. A transformação martensítica não ocorre no resfriamento pois a austenita revertida está enriquecida com níquel que é estável mesmo em temperatura ambiente [27].

Tabela 5 Composição química da austenita reversa (% em massa) [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

A seguir é abordada uma revisão pertinente as propriedades estruturais, hiperfinas e magnéticas dos aços Maraging.

2.6 Propriedades estruturais – A difratometria de raios X

A difração de raios X é uma das técnicas de caracterização mais importante na ciência e engenharia de materiais, pois permite a identificação e quantificação das fases cristalinas, análise dos parâmetros de rede e do tamanho médio dos cristalitos, entre outros estudos. Neste contexto, são apresentados nesta seção alguns difratogramas de aços Maraging, tanto na condição solubilizado quanto no de envelhecido.

A figura 10 apresenta o difratograma do aço Maraging classe 300, solubilizado a 900 °C durante 40 minutos.

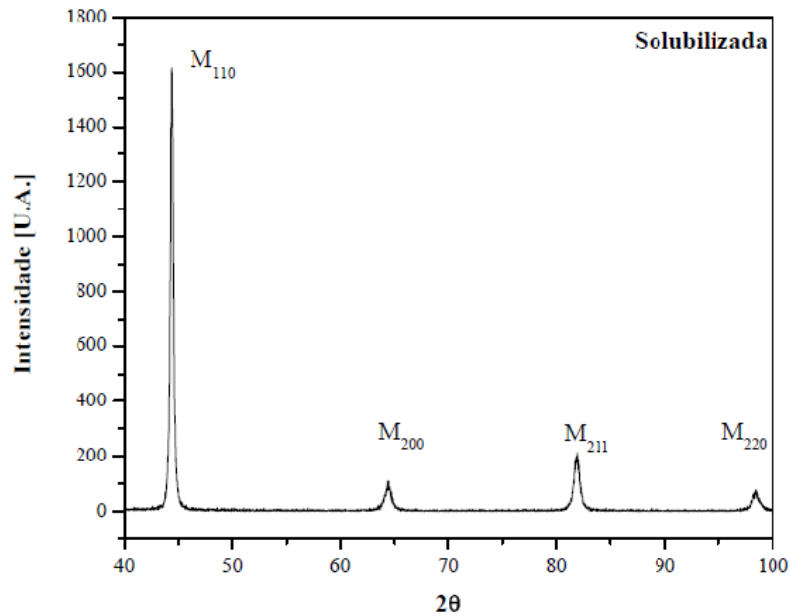


Figura 10 Difratograma da condição solubilizada do aço Maraging 300 (fonte de radiação Cu K α) [19].

Nestas condições as amostras apresentaram somente picos da fase α' (na figura estão representados por M_{110} , M_{200} , M_{211} e M_{220}). Ahmed *et al.* [28] também observaram uma estrutura totalmente martensítica, no aço Maraging-350, após o tratamento térmico de solubilização.

Z. Guo *et al.* [21] estudaram a liga 18%Ni (250) durante os envelhecimentos realizados a 427 °C, 482 °C, 538 °C durante 1, 3, 10 e 50 horas. Os pesquisadores não observaram a fase γ nas condições 427 °C e 482 °C, mas ressaltaram que quando a quantidade desta fase é menor que 2% do volume ela não é detectada pela técnica de difração de raios X. Nas amostras envelhecidas a 538 °C durante 10 e 50 horas a fase γ é nitidamente observada. A quantidade da fase γ calculada para estas condições foi 7% e 5 - 12%, respectivamente. A figura 11 apresenta a evolução da fase γ nas condições 538 °C durante 1, 3, 10 e 50 horas.

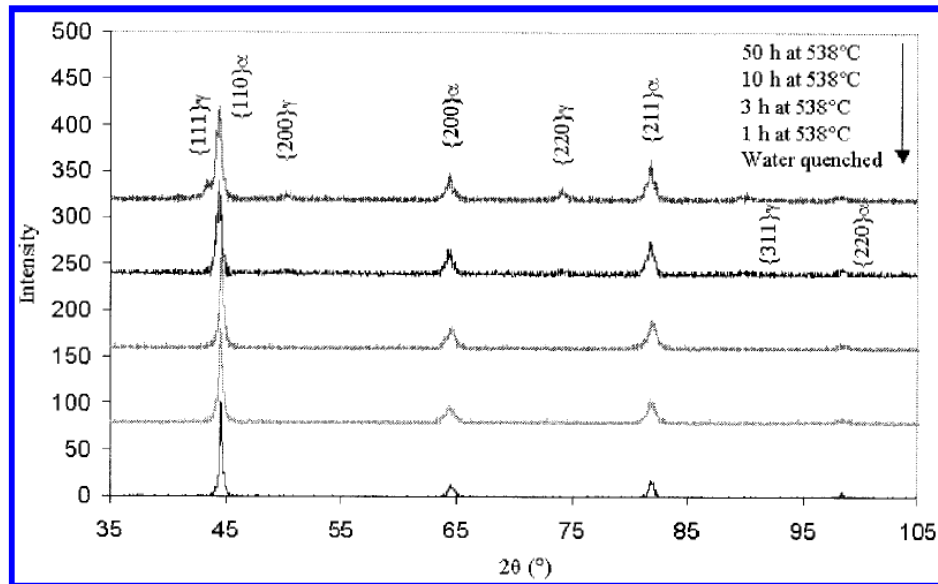


Figura 11 Difratoogramas da amostra 18%Ni (250) envelhecida a 538 °C em diferentes tempos (fonte de radiação Cu K α 1) [16].

De acordo com os resultados de Pardal [19], as condições de envelhecimento 440 °C e 480 °C para diferentes tempos não propiciaram a formação de austenita precipitada nos aços Maraging classe 300. No envelhecimento a 510 °C durante 6 horas a fase γ começa a surgir e com o decorrer do tempo sua intensidade aumenta, conforme podemos apreciar na figura 12. Na condição de superenvelhecimento a 650 °C durante 1 hora Pardal [19] observou grande quantidade de austenita precipitada, ver figura 13.

Difratoogramas de amostras solubilizadas em diversas condições e envelhecidas a 480 °C por 0,25 e 24 horas (aço Maraging classe 400) estudadas por Padial [29] também apresentaram a fase α' predominante. A precipitação da austenita nesta classe surgiu em 500 °C e 550 °C após 24 horas de tratamento térmico. Já a temperatura de 600 °C durante 1 hora Padial [29] observou grande quantidade de austenita revertida, porém a máxima reversão desta fase ocorreu após 24 horas de tratamento.

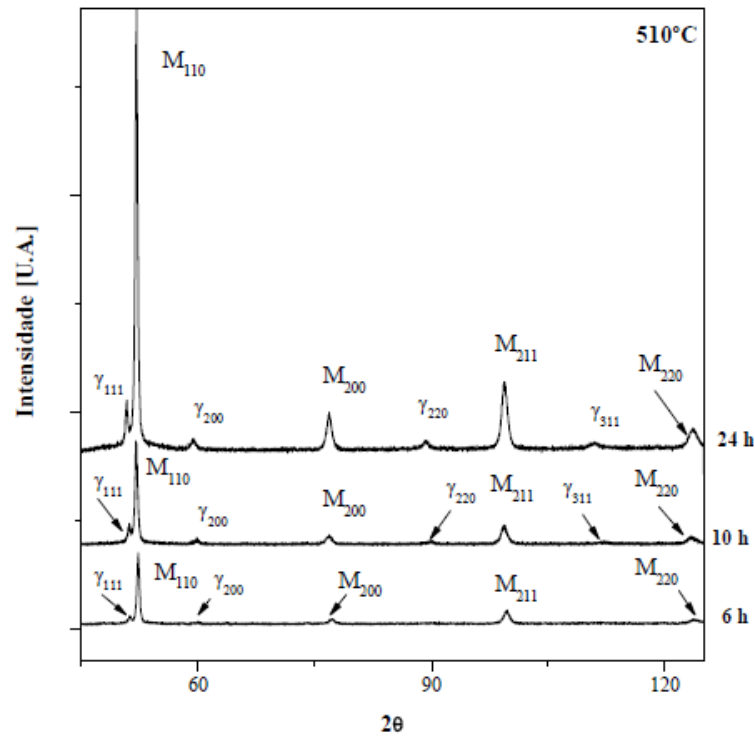


Figura 12 Precipitação da austenita a 510 °C com o decorrer de tempo [19].

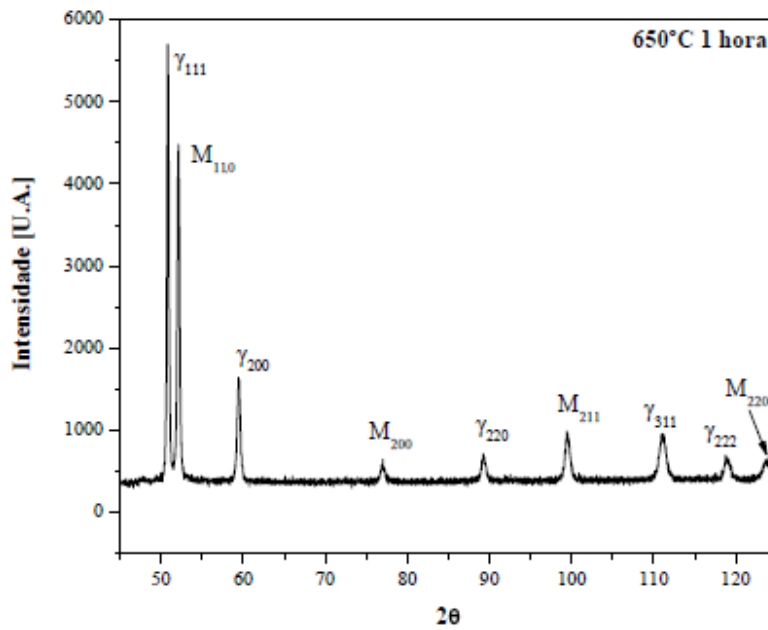


Figura 13 Difratoograma do aço Maraging classe 300 envelhecida a 650 °C durante 1 hora [19].

Em resumo, podemos destacar os seguintes pontos:

- Após os tratamentos térmicos de solubilização, as ligas apresentaram somente os picos da fase martensítica (α').

- As ligas envelhecidas até, aproximadamente 480 °C, não apresentam picos referentes a fase austenita. Já nos envelhecimentos realizados acima de 510 °C a fase austenita aumenta com o decorrer do tempo.

2.7 Propriedades Hiperfinas – A Espectroscopia Mössbauer

Em 1966, Harris Marcus *et al.* [30] pesquisaram ligas de um aço Maraging com a composição química Fe-18%Ni-8%Co-5%Mo (% em massa), submetidas a tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento. Neste trabalho, os autores tiveram como objetivo investigar as reações de precipitação e as alterações na fase austenítica que ocorrem nesta liga durante os tratamentos térmicos. A técnica de caracterização utilizada para alcançar tais objetivos foi a **espectroscopia Mössbauer**, pois com esta técnica é possível estudar o ambiente químico dos átomos de ferro e as mudanças em sua vizinhança. O tratamento térmico de solubilização foi realizado a 820 °C, durante 1 hora, e o envelhecimento nas temperaturas de 480 °C, nos tempos 3 e 41 horas e 540 °C no tempo de 34 horas. Na figura 14 estão dispostos os resultados obtidos através da técnica espectroscópica. Segundo os autores, o campo magnético hiperfino obtido para a amostra solubilizada é 340 KOe enquanto que o campo da amostra envelhecida a 480 °C durante 3 horas é 350 KOe. Nestes dois espectros não há indicativo de precipitação e também pode-se observar, de acordo com os pesquisadores, que a largura de linha dos vales externos da figura 14(b) sofreu uma redução em comparação com a da amostra solubilizada. Para a amostra superenvelhecida durante 41 horas a 480 °C (figura 14(c)), há um indicativo de uma fase paramagnética contendo ferro, revelada por um singleto no centro do espectro. De acordo com os pesquisadores, cerca de 2% do total de ferro está presente neste precipitado e o deslocamento isomérico é $-0,20 \pm 0,05$ mm/s. Na amostra tratada a 540 °C durante 34 horas, foi constatado um aumento de aproximadamente 4% do total de Fe na fase precipitada (singleto). Ainda segundo os pesquisadores, quando os átomos de molibdênio são vizinhos dos átomos de ferro, diminui em 12% o campo magnético hiperfino do ferro. Adicionalmente, o processo de precipitação durante os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento remove a maioria dos átomos de molibdênio da matriz martensítica. De acordo com o artigo, o cobalto não parece entrar na reação de precipitação, pois o campo magnético hiperfino após a precipitação é maior em magnitude do que do ferro puro. A ausência de uma apreciável mudança no campo magnético hiperfino durante longos tempos de envelhecimento indica que a diminuição

dos elementos de liga na matriz martensítica está completa depois de 3 horas de tratamento térmico a 480 °C.

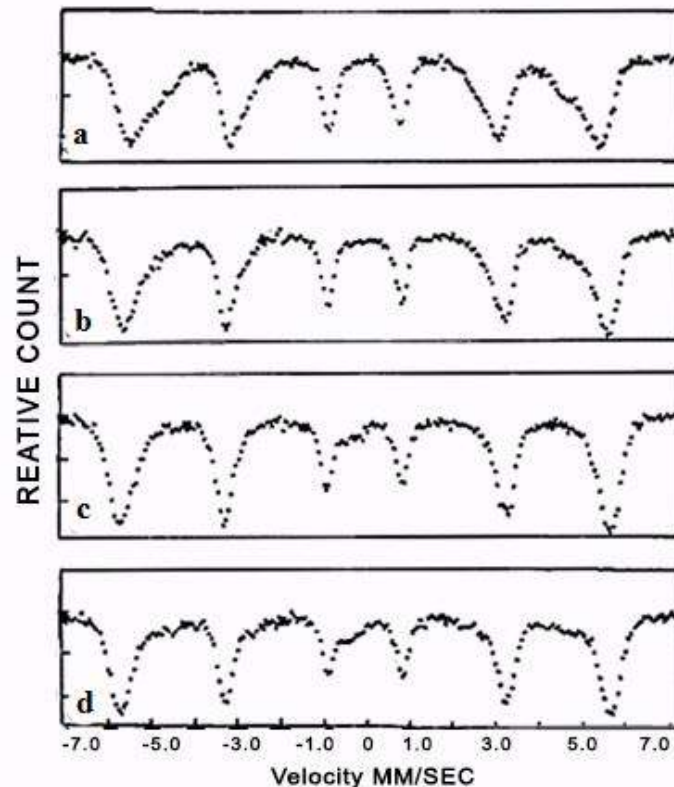


Figura 14 Espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente para as amostras Fe-18%Ni-8%Co-5%Mo, (a) solubilizada a 820 °C, durante 1h, (b) envelhecida a 480 °C, por 3h, (c) envelhecida a 480 °C, durante 41h e (d) envelhecida a 535 °C, por 34h [30].

Por fim, os pesquisadores discorrem que, durante o superenvelhecimento, a fase mais estável Fe_2Mo substitui o precipitado inicial que, de acordo com eles, é o Ni_3Co , pois o deslocamento isomérico de -0,20 mm/s é idêntico ao encontrado por eles na liga Fe_2Mo .

Trabalhos recentes também investigam a influência do tempo de envelhecimento nos aços Maraging. Os pesquisadores Li *et al.* [31] e Yin *et al.* [32], analisaram as ligas Fe-18,06%Ni-12,16%Co-4,5%Mo-1,27%Ti e Fe-19%Co-14%Mo-10%Ni (% em massa), respectivamente. A liga Fe-18,06%Ni-12,16%Co-4,5%Mo-1,27%Ti foi solubilizada em 820 °C, durante 1 hora, resfriada rapidamente (*quenched*) com água até a temperatura ambiente e, em seguida, foi envelhecida a 500 °C nos tempos de 2, 5, 15, 30 e 60 minutos. Quanto à liga Fe-19%Co-14%Mo-10%Ni foi solubilizada em 1250 °C, durante 1 hora, sendo resfriada de forma análoga à liga anterior e envelhecida na temperatura de 500 °C nos mesmos tempos citados acima. Os autores observaram que a largura de linha do terceiro e quarto vale são mais estreitas que as demais (figuras 15 e

16), sugerindo que os átomos do soluto estão distribuídos aleatoriamente entre os átomos de ferro. Observaram também que a largura de linha de todo o espectro diminuiu conforme o tempo de envelhecimento foi sendo aumentado. Nos tempos 30 e 60 minutos começa a surgir um vale que sugere a existência de uma fase paramagnética. Li *et al.* [31] e Yin *et al.* [32], ajustaram os espectros para a fase ferromagnética utilizando a superposição de dois sextetos e a adição de um singleto correspondente à fase paramagnética. Os campos magnéticos hiperfinos dos sextetos 1 e 2 da liga Fe-18,06%Ni-12,16%Co-4,5%Mo-1,27%Ti solubilizada são 341 KOe e 301 KOe, respectivamente. Já a liga Fe-19%Co-14%Mo-10%Ni solubilizada obteve o valor de 338 KOe e 290 KOe para os sextetos 1 e 2, respectivamente. Os pesquisadores apontam que o motivo pelo qual ocorre o aumento do campo magnético hiperfino no subspectro 1, de ambas as amostras, é devido ao ferro estar inserido em um ambiente rico em átomos de cobalto e níquel, enquanto que o subspectro 2 possui um campo magnético hiperfino menor devido ao Fe estar em um ambiente com maior concentração de átomos de molibdênio e titânio.

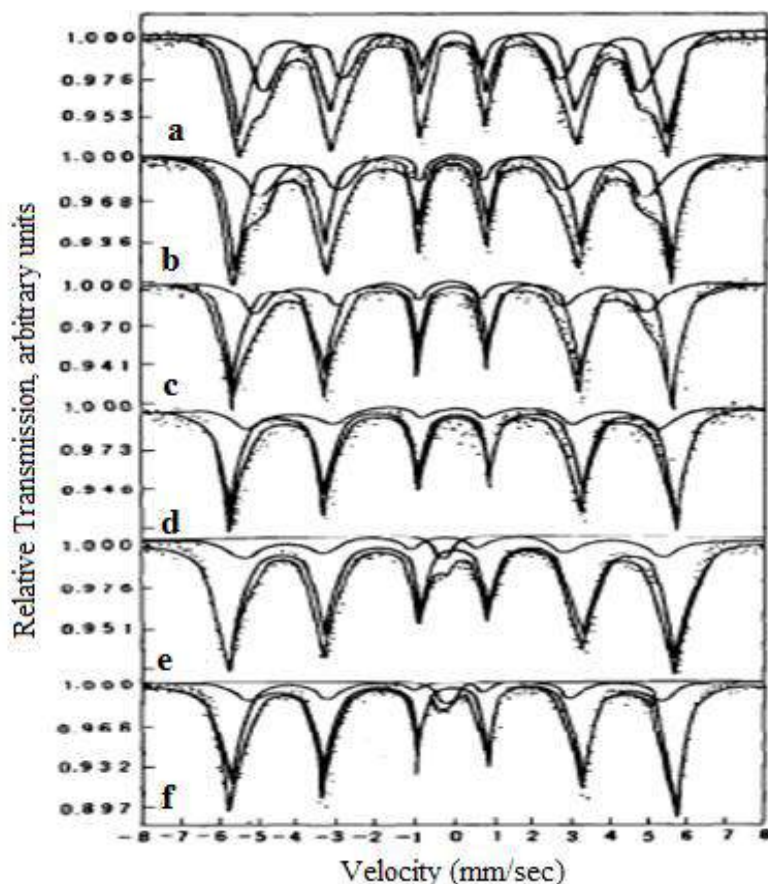


Figura 15 Espectros Mössbauer em temperatura ambiente da liga Fe-18,06%Ni-12,16%Co-4,5%Mo-1,27%Ti. As amostras foram submetidas à temperatura de envelhecimento de 500 °C nos tempos: (a) solubilizada (b) 2 min., (c) 5 min., (d) 15 min., (e) 30 min. e (f) 60 min. [31].

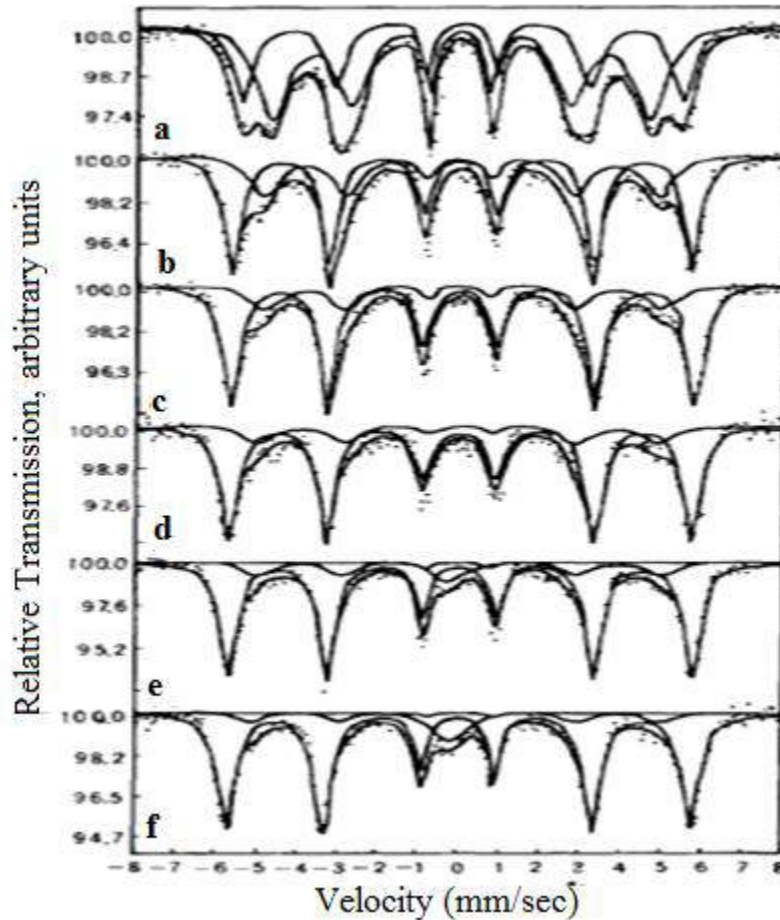


Figura 16 Espectros Mössbauer em temperatura ambiente da liga Fe-19%Co-14%Mo-10%Ni. As amostras foram submetidas à temperatura de envelhecimento de 500 °C nos tempos: (a) solubilizada (b) 2 min., (c) 5 min., (d) 15 min., (e) 30 min. e (f) 60 min. [32].

Na figura 17, os pesquisadores discorrem que com o decorrer do tempo de envelhecimento, em ambas as ligas citadas acima, há um aumento gradual da área do subspectro 1 e uma diminuição da área do subspectro 2. Este contínuo aumento da área subspectral 1 com o tempo de envelhecimento indica que a concentração de átomos de ferro aumenta no ambiente 1, o que é acompanhado por uma diminuição da concentração de átomos de Fe no ambiente 2. Para Li *et al.* [31] a igualdade das áreas subspectrais 1 e 2 da liga estudada indica igual número de átomos de Fe nesses ambientes. Yin *et al.* [32] argumentam que a área do subspectro 1 na liga Fe-19%Co-14%Mo-10%Ni é menor que a área do subspectro 2 devido à menor quantidade de átomos de Fe no ambiente 1 do que no ambiente 2.

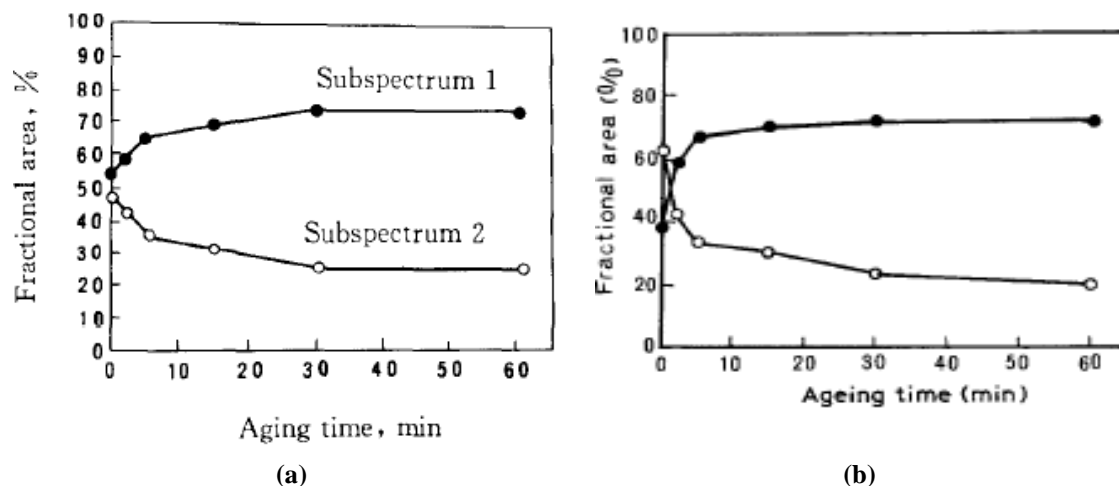


Figura 17 Mudanças em função do tempo de envelhecimento nas áreas subspectrais do aço Maraging envelhecido a 500 °C **(a)** 18%Ni (350) e **(b)** Fe-19%Co-14%Mo-10%Ni [31,32].

Na figura 18 os campos magnéticos hiperfinos crescem rapidamente nos estágios iniciais do envelhecimento e após 30 minutos não há mudanças significativas nos campos magnéticos hiperfinos. De acordo com os pesquisadores [31,32], o aumento do campo magnético hiperfino do subspectro 1 sugere que a concentração de átomos de cobalto aumenta nesse ambiente. Então, o ambiente 1 é rico em átomos de ferro e cobalto sugerindo que alguns átomos de níquel, molibdênio e titânio migrem do ambiente 1 para o ambiente 2, formando regiões ricas nestes elementos. Portanto, com o aumento da concentração de níquel no ambiente 2 o campo magnético hiperfino deste subspectro também aumenta. Li *et al.* [31] também argumentaram que a mudança rápida, tanto das áreas subspectrais como dos campos magnéticos hiperfinos nos estágios iniciais do envelhecimento seguida de uma estabilização, indica que a redistribuição dos átomos é rápida nos estágios iniciais do envelhecimento. Depois de 30 minutos tanto as áreas subspectrais como os campos magnéticos hiperfinos dos subspectros 1 e 2 praticamente não mudam, e de acordo com os pesquisadores, isto é devido à precipitação de compostos intermetálicos, indicando que a redistribuição dos átomos está basicamente completa.

Li *et al.* [31], justificaram o singlete nas figuras 15 e 16 como o resultado de compostos intermetálicos paramagnéticos, sendo interpretados como regiões ricas em níquel, molibdênio e titânio com baixa concentração de átomos de ferro. De acordo com Yin *et al.* [32] o singlete observado nos subspectros 1 e 2 da liga Fe-19%Co-14%Mo-10%Ni também é devido a precipitação de compostos intermetálicos paramagnéticos.

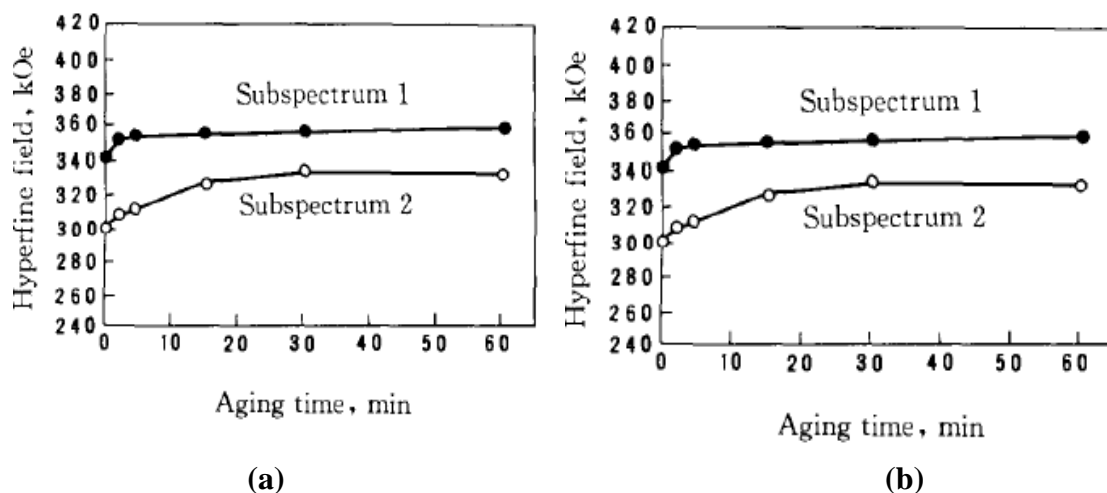


Figura 18 Mudanças em função do tempo de envelhecimento no campo magnético hiperfino dos subspectros 1 e 2 do aço Maraging (a) 18%Ni (350) e (b) Fe-19%Co-14%Mo-10%Ni, envelhecido à 500 °C [31,32].

Li *et al.* [33] e Yin *et al.* [34] também ajustaram o espectro Mössbauer da amostra 18%Ni (350)⁶, porém utilizando uma distribuição de sextetos para a fase magnética e, quando necessário, incluíram uma fase paramagnética correspondente a um singlete, como pode ser visto nas figuras 19 e 20.

As figuras 21 e 22 mostram a distribuição de campo magnético hiperfino versus o tempo de envelhecimento para a amostra 18%Ni (350) quando submetida as condições de envelhecimento 430 °C e 500 °C em diferentes tempos. As distribuições apresentam duas regiões, onde a primeira possui os valores do campo magnético hiperfino menores e a segunda os valores dos campos magnéticos hiperfinos mais altos. A amostra solubilizada, figuras 21(a) e 22(a), apresenta a área da região com baixo campo magnético hiperfino praticamente igual à área da região com alto campo magnético hiperfino, indicando que ambas as regiões possuem quantidades de átomos de ferro parecidas.

⁶ Composição química 18%Ni (350): Fe (balanceado); 18,09% de níquel; 12,16% de cobalto; 4,54% de molibdênio; 1,27% de titânio; 0,04% de carbono, 0,05% de silício; 0,03% de manganês.

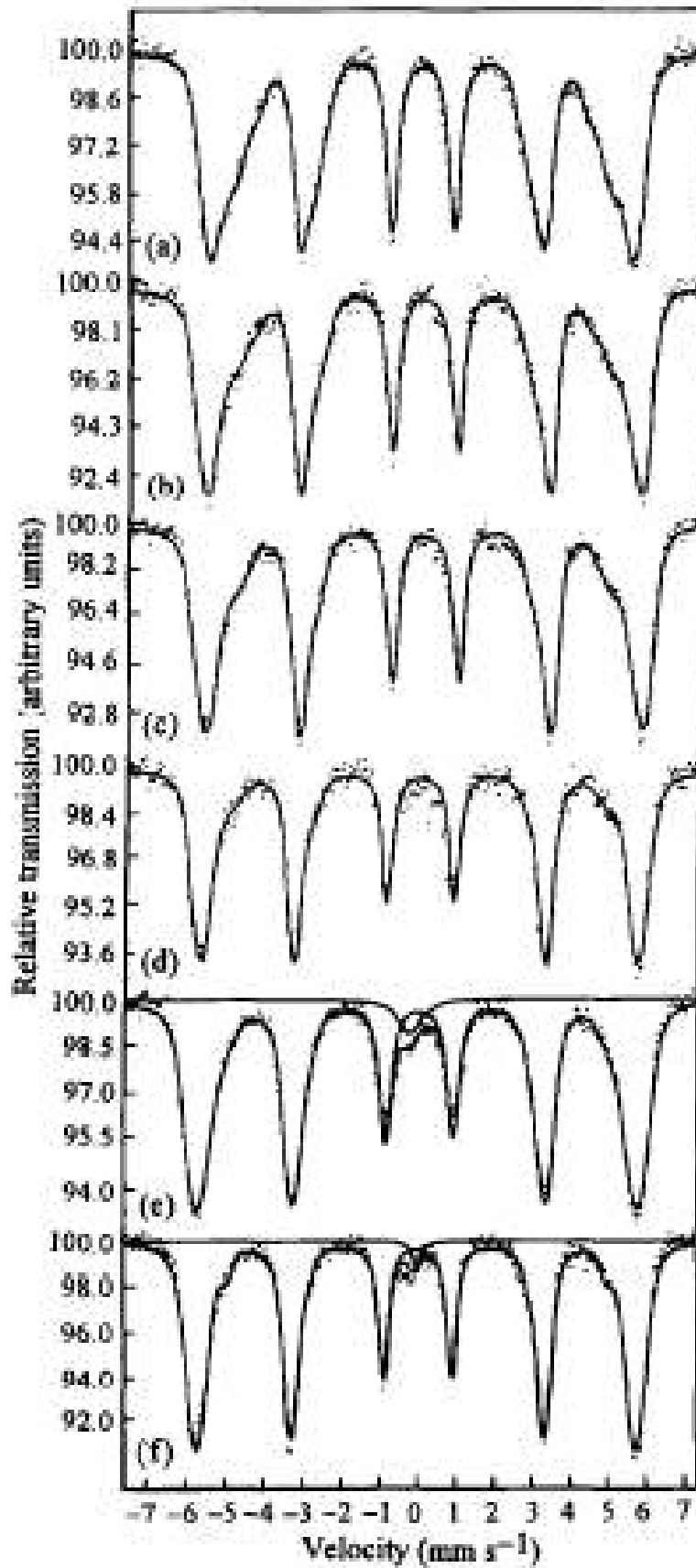


Figura 19 Espectros Mössbauer em temperatura ambiente para a amostra 18%Ni (350) envelhecida na temperatura de 500 °C para diferentes tempos de tratamento térmico: a) solubilizada, b) 2 min., c) 5 min., d) 15 min., e) 30 min., e f) 1h [34].

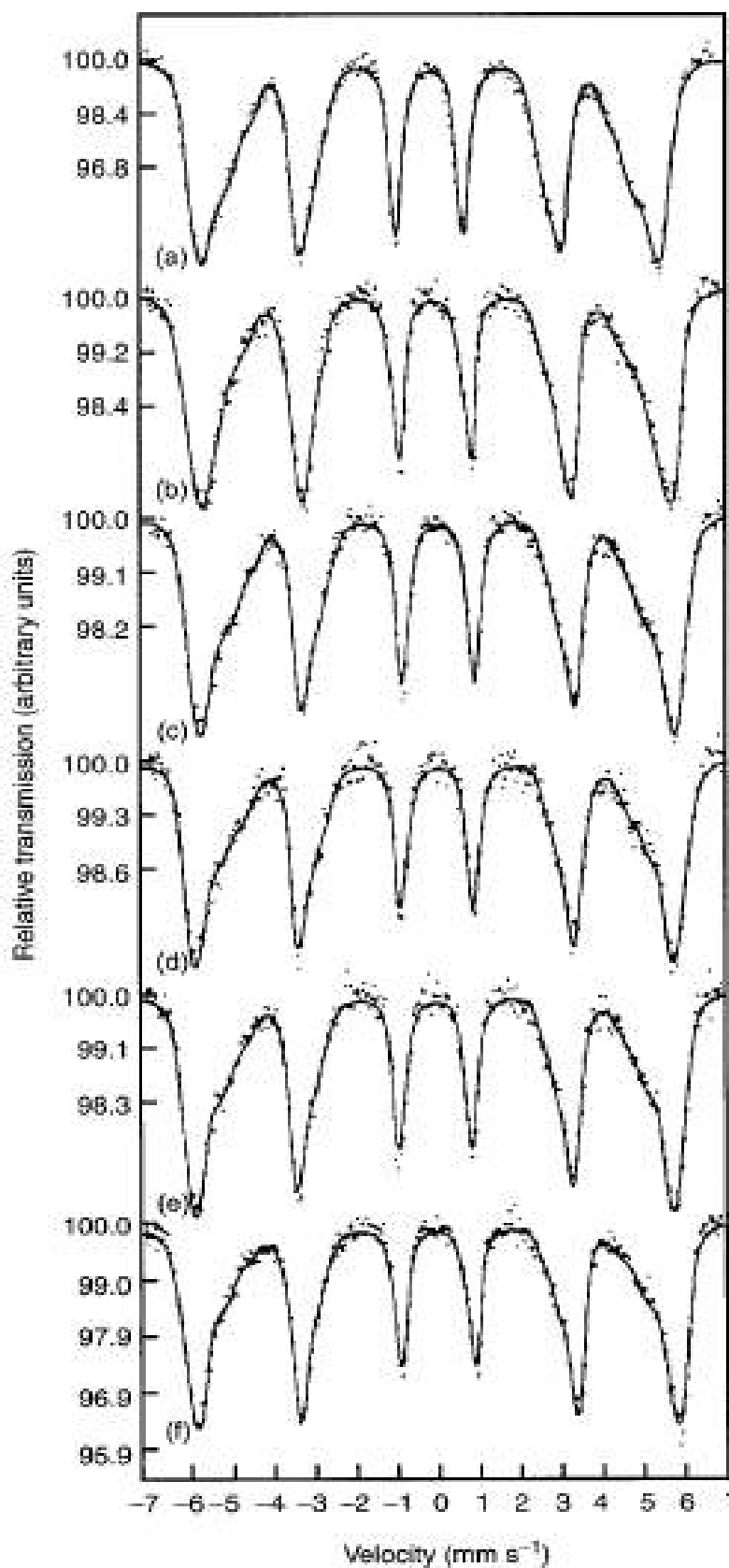


Figura 20 Espectros Mössbauer em temperatura ambiente para a amostra 18%Ni (350) envelhecida na temperatura de 430 °C para diferentes tempos de tratamento térmico: a) solubilizada, b) 15 min., c) 30 min., d) 1h, e) 2h e f) 4h [33].

O contínuo aumento da área na região de alto campo magnético hiperfino com o tempo de envelhecimento sugere, para os autores, que a concentração de átomos de ferro aumenta nesta região (de alto campo). E, de acordo com os pesquisadores, esse aumento é acompanhado de uma diminuição de átomos de ferro no ambiente correspondente à região com menores valores de campo magnético hiperfino. Os pesquisadores observaram o aumento do campo magnético hiperfino da distribuição indicando que a concentração de átomos de cobalto aumenta nessa região, ver figuras 21(a, b) e 22(a, b).

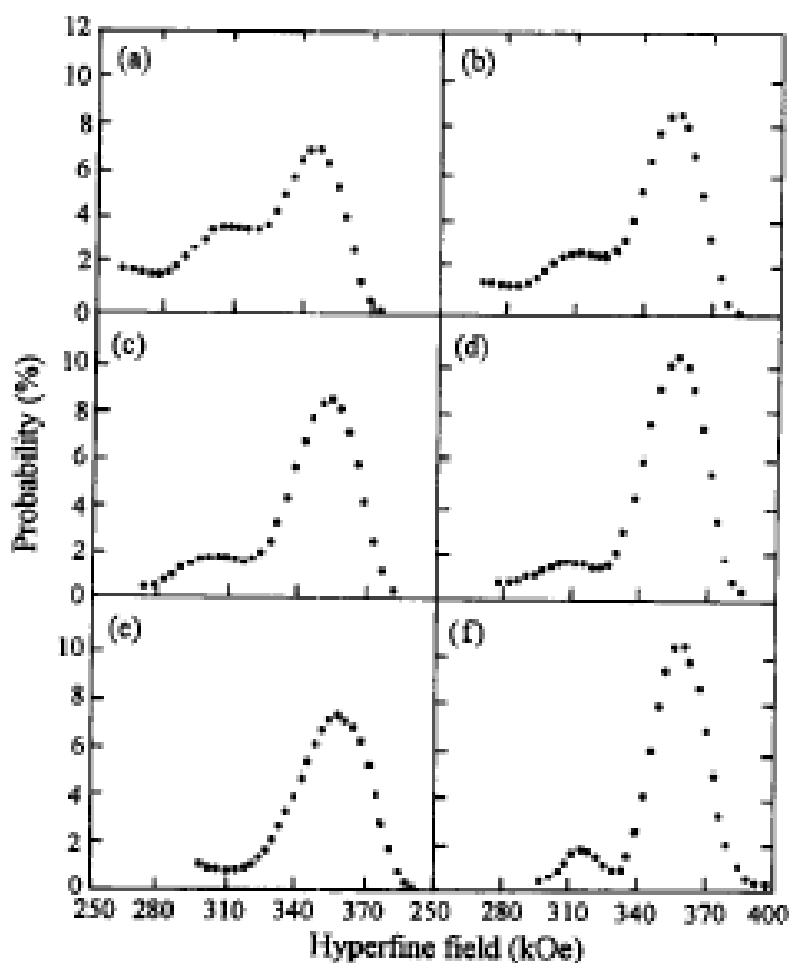


Figura 21 Distribuição de campo magnético hiperfino para a amostra 18%Ni (350) envelhecida na temperatura de 500 °C para diferentes tempos de tratamento térmico: a) solubilizada, b) 2 min., c) 5 min., d) 15 min., e) 30 min., f) 60 min. e) 2h e f) 4h.

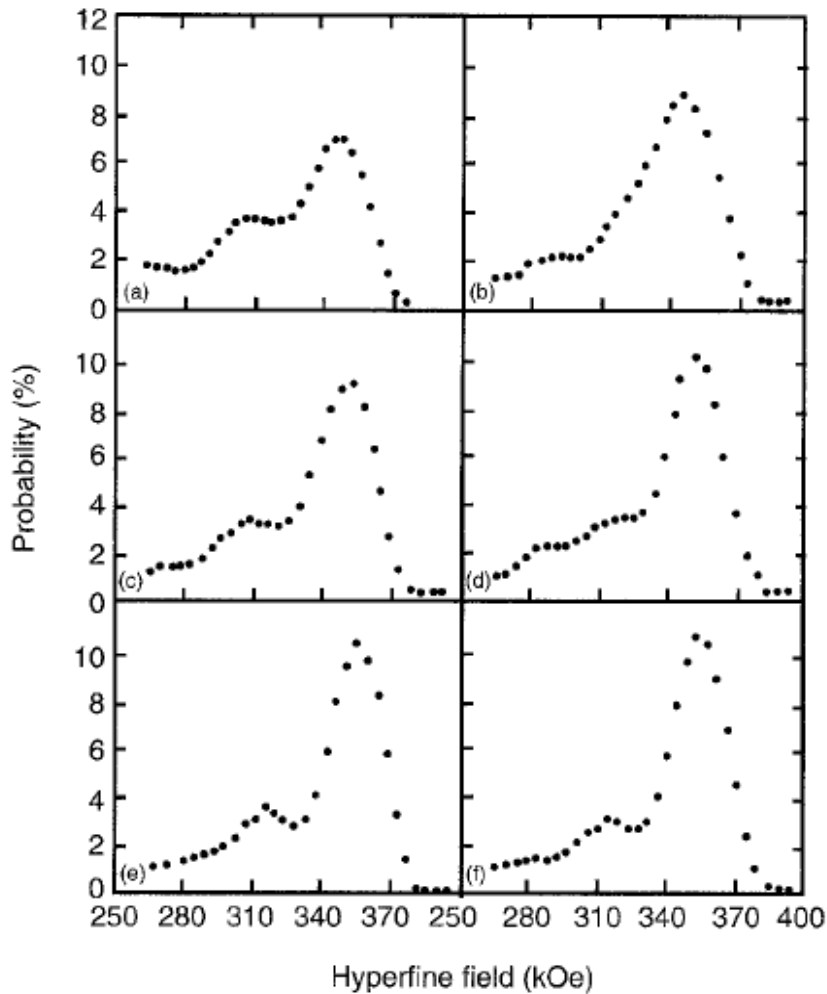


Figura 22 Distribuição de campo magnético hiperfino para a amostra 18%Ni (350) envelhecida na temperatura de 430 °C, para diferentes tempos de tratamento térmico: (a) solubilizada, (b) 15 min., (c) 30 min., (d) 1h, (e) 2h e (f) 4h [33].

Portanto, a região com maior valor de campo magnético hiperfino é o das fases ricas em ferro e cobalto. Tanto no envelhecimento de 500 °C quanto no 430 °C o campo magnético hiperfino aumenta rapidamente nos primeiros minutos do tratamento, indicando eficácia na redistribuição dos átomos de ferro logo no início do tratamento. A figura 23(a) mostra uma queda repentina do campo magnético hiperfino, que pode ser explicada pela precipitação de compostos intermetálicos, e depois de 30 minutos o campo magnético hiperfino aumenta novamente, indicando que a redistribuição dos átomos está em progresso.

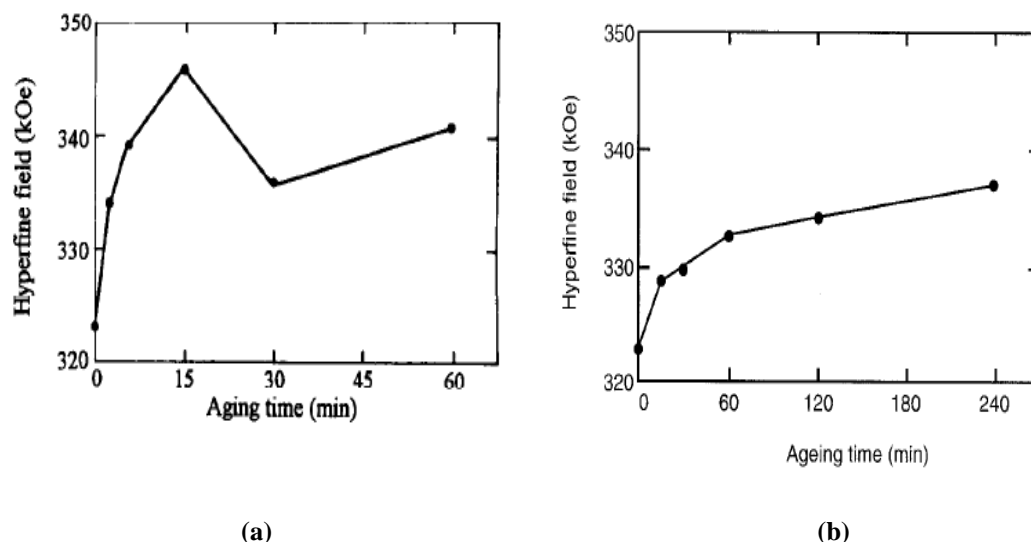


Figura 23 Evolução do campo magnético hiperfino com o tempo de envelhecimento, para a amostra 18%Ni (350) envelhecida nas temperaturas de 500 °C (a) e 430 °C (b) [33,34].

Em outro trabalho Li *et al.* [35] analisaram o espectro Mössbauer da liga Fe-9%Co-14%Mo-10%Ni e ajustaram-na com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos (ver figura 24). A figura 25 mostra a distribuição de campo magnético hiperfino para diversos tempos de envelhecimento desta amostra. Como nos casos de distribuição de campos magnéticos hiperfinos citados anteriormente, há duas regiões, como pode ser visto na figura 25, uma região com o campo magnético hiperfino de menor intensidade e outra com maior intensidade. A região de menor intensidade é devido aos átomos de ferro estarem inseridos em uma região com maior concentração de átomos de molibdênio e titânio, enquanto que, a região com maior intensidade do campo magnético hiperfino é consequência dos átomos de ferro estarem inseridos numa região com maior concentração de átomos de níquel e cobalto. Com o decorrer do tempo de envelhecimento, a área da região com maior campo magnético hiperfino (inicialmente igual à área da região com menor campo) aumenta, enquanto que a área da região com menor campo diminui. Nesse sentido, a igualdade das áreas das regiões com baixo e alto campo magnético hiperfino indica igual número de átomos de Fe nestas duas regiões. A figura 26 mostra a variação do campo magnético hiperfino da distribuição em função do tempo de envelhecimento.

De acordo com o trabalho de Ridout *et al.* citado por Li *et al.* [35] o campo magnético hiperfino para o α -Fe com átomos de níquel como vizinhos mais próximos não pode exceder 340 KOe, enquanto que, o campo hiperfino magnético para o α -Fe com átomos de cobalto como vizinhos mais próximos pode alcançar 365 KOe. Logo, o

deslocamento da posição do pico com maior campo magnético hiperfino para valores cada vez mais positivos indica que a concentração de cobalto aumenta nessa região.

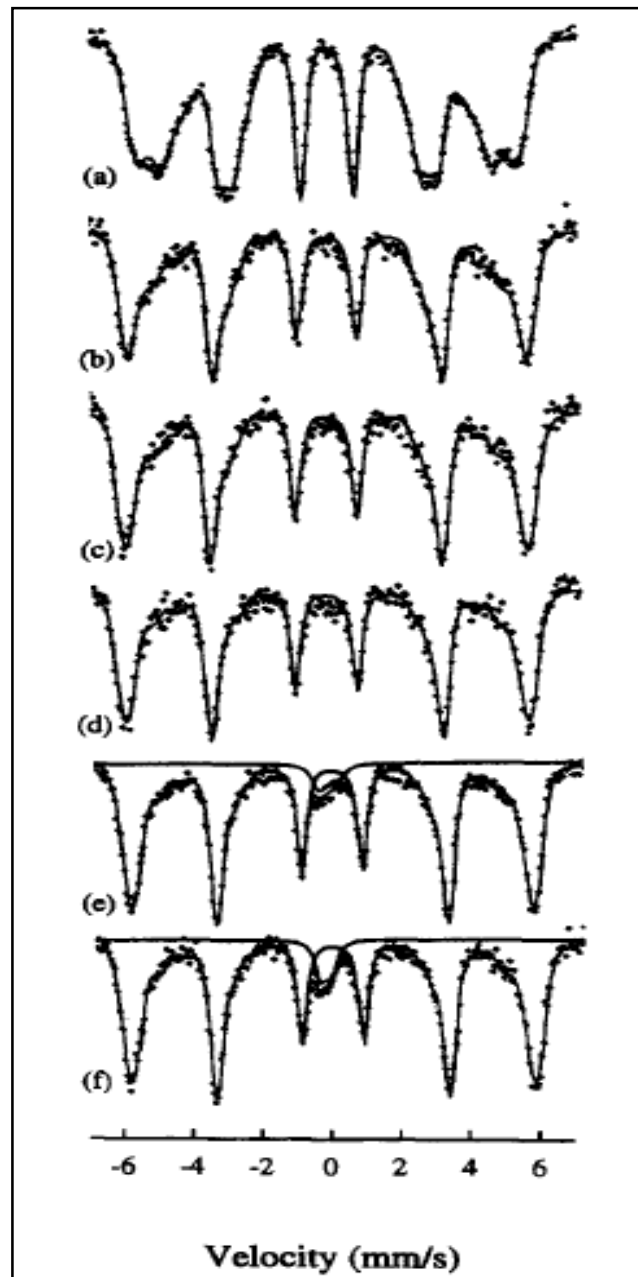


Figura 24 Espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente para a amostra Fe-19Co-14Mo-10Ni, envelhecida na temperatura de 500 °C, para diferentes tempos de tratamento térmico: (a) solubilizada, (b) 2 min., (c) 5 min., (d) 15 min., (e) 30 min. e (f) 60 min. [35].

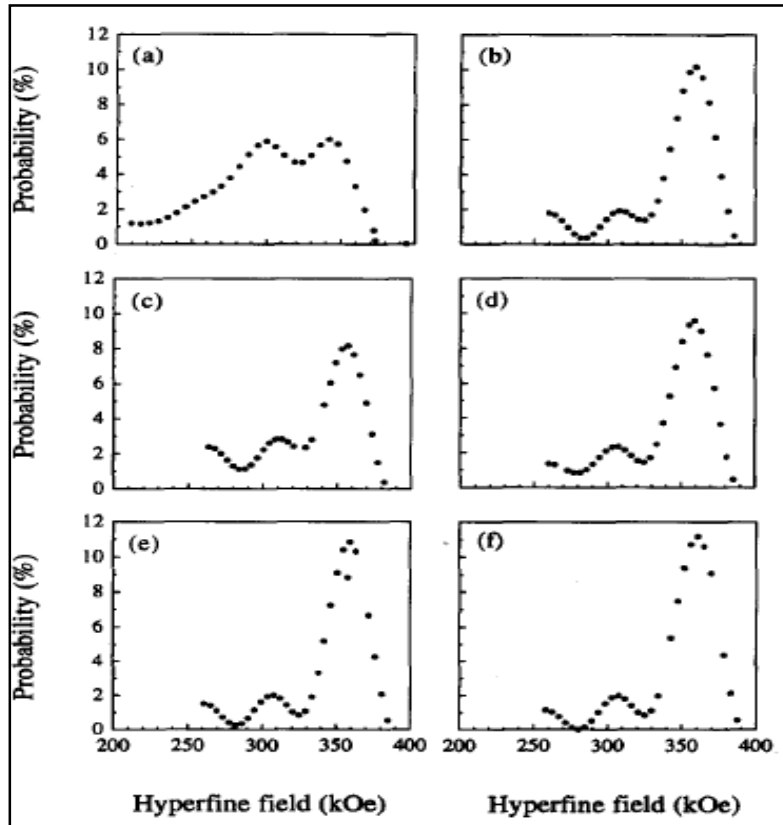


Figura 25 Distribuição de campo magnético hiperfino para a amostra envelhecida na temperatura de 500 °C, para diferentes tempos de tratamento térmico: (a) solubilizada, (b) 2 min., (c) 5 min., (d) 15 min., (e) 30 min. e (f) 60 min. [35].

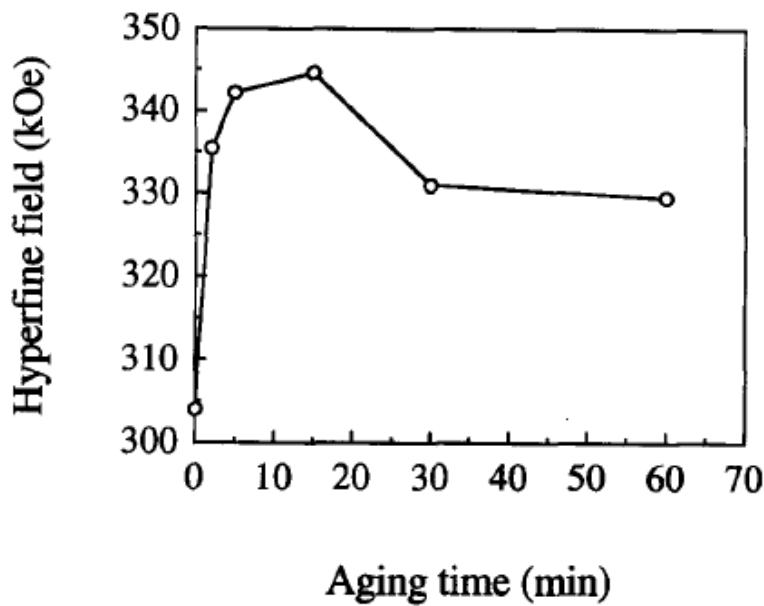


Figura 26 Variação do campo magnético hiperfino da distribuição com o tempo de envelhecimento para a amostra envelhecida na temperatura de 500 °C, para diferentes tempos de tratamento térmico: (a) solubilizada, (b) 2 min., (c) 5 min., (d) 15 min., (e) 30 min. e (f) 60 min. [35].

Em resumo, a partir da revisão sobre espectroscopia Mössbauer em ligas do tipo Maraging-350, dois pontos podem ser destacados:

1. Os ajustes foram realizados com 2 sextetos ou com distribuição de campo magnético hiperfino.
2. Os valores do campo magnético hiperfino das amostras, ficaram em torno de dois valores: ~340 KOe e ~300 KOe. Há uma concordância entre os pesquisadores, isto é, um campo magnético hiperfino é maior devido ao ferro estar inserido em um ambiente rico em átomos de cobalto e níquel. Por outro lado, um campo magnético hiperfino menor é devido ao ferro estar em um ambiente com concentração maior de átomos de molibdênio e titânio.

CAPÍTULO 3 - Descrição experimental

Neste capítulo serão apresentados os materiais e os procedimentos aplicados na preparação da liga Fe-18%Ni-12%Co-1,35%Ti-4,9%Mo e os tratamentos térmicos realizados com esta e com a amostra comercial do aço Maraging-350. Também serão apresentados detalhes sobre as técnicas de caracterização empregadas para o estudo das amostras do presente trabalho.

3.1 Preparação das amostras

3.1.1 Aço Maraging-350: Corte das amostras

O aço Maraging-350 foi cedido pelo Centro Tecnológico da Marinha (CTM-ARAMAR/SP), em setembro de 2013. O material, fabricado pela empresa Villares Metals, foi fornecido no formato de um semicírculo (figura 27) com, aproximadamente, 750 g, diâmetro de 13,5 cm e espessura de 2 cm. De acordo com as informações do CTM-ARAMAR/SP, a amostra recebeu somente o tratamento térmico de solubilização, sem informar as condições deste tratamento. A tabela 6 mostra a composição química do aço Maraging-350 comercial cedido pelo CTM-ARAMAR/SP.



Figura 27 Amostra como-recebida do CTM-ARAMAR/SP.

Da amostra recebida foram recortadas lâminas da lateral plana com dimensões, aproximadas, de 13,4 cm x 1,8 cm x 0,2 cm (espessura). Em seguida, estas lâminas foram divididas em quadrados de 1,5 x 1,5 cm (figura 28). Após o corte, as amostras foram lixadas e polidas e, então, submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento.



Figura 28 Amostras cortadas em quadrados de 1,5 x 1,5 cm.

Tabela 6 Composição química do aço Maraging-350 comercial cedido pelo CTM-ARAMAR/SP.

Elementos	Quantidade*
C	Máximo 0,010 ± 0,002
S	Máximo 0,005 ± 0,001
Mg	Não especificado
V	Não especificado
Cu	Não especificado
W	Não especificado
B	Máximo 0,003
Ca	Máximo 0,05
Zr	Máximo 0,01
P	Máximo 0,005 ± 0,001
Al	(0,08 à 0,12) ± 0,03
Si	Máximo 0,10 ± 0,02
Cr	Máximo 0,10 ± 0,01
Mn	Máximo 0,10 ± 0,03
Ni	(17,50 à 18,50) ± 0,15
Co	(11,50 à 12,50) ± 0,10
Mo	(4,70 à 5,10) ± 0,10
Ti	(1,20 à 1,50) ± 0,05

* Resultados em % massa com seus respectivos desvios padrão.

3.1.2 Liga Fe-18Ni-12Co-1,35Ti-4,9Mo: Fusão e corte das amostras

As amostras da liga foram produzidas no Laboratório do Grupo de Materiais Especiais da Universidade Estadual de Maringá. Inicialmente, os precursores – i.e., Fe (99,97%), Co (99,99%), Ni (99,99%), Mo (99,95%) e Ti (99,95%) - foram pesados (perfazendo um total de, aproximadamente, 10 g por amostra), respeitando-se a porcentagem em massa estabelecida, e fundidos individualmente em um forno a arco (atmosfera de argônio) que está representado na figura 29. A seguir, procedeu-se à junção

de todos os metais da liga, na seguinte sequência de fusões: Fe+Ti, Fe-Ti+Co, Ni+Mo e Fe-Ti-Co+Ni-Mo. Esta sequência foi decidida baseando-se nos diagramas de fases de equilíbrio, dos diferentes pares intermetálicos. Para maximizar a homogeneidade, todas as ligas foram refundidas ao menos três vezes. Após as refusões, as peças resultantes foram cortadas na forma de lâminas, lixadas e polidas e, então, submetidas aos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento. Todas as amostras envelhecidas desta liga foram submetidas a solubilização de 820 °C durante 1 hora.

A liga Fe-18Ni-12Co-1,35Ti-4,9Mo será designada por FNCTM.

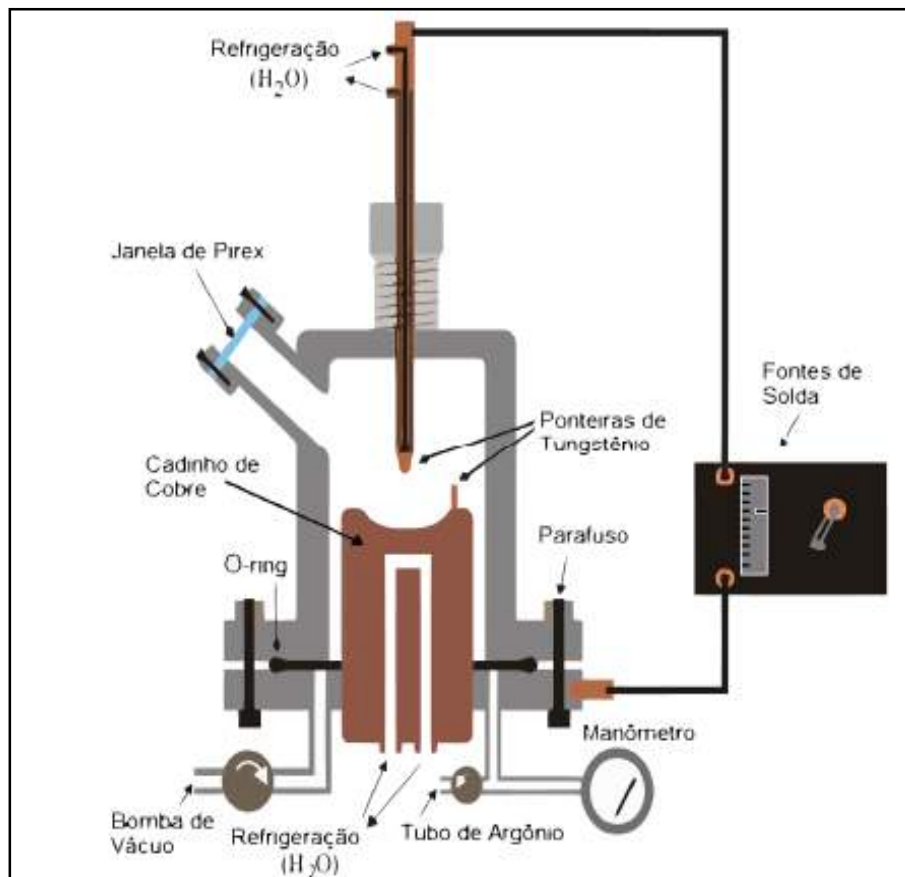


Figura 29 Representação do forno a arco utilizado para a confecção da liga FNCTM.

3.1.3. Lixamento/polimento das lâminas

Todas as lâminas do aço e da liga foram polidas com lixas de granulometria 100 e 400, para a análise de difratometria de raios X. Parte dessas amostras teve sua espessura significativamente diminuída para a caracterização por espectroscopia Mössbauer (ver figura 30). O detalhamento do processo é descrito abaixo.

Para a realização de medidas utilizando a técnica de espectroscopia Mössbauer foi desenvolvido um procedimento objetivando diminuir a espessura das amostras para menos de 0,1 mm (100 μm). Este fator é necessário para uma medida efetiva na geometria de transmissão de espectroscopia Mössbauer. Assim, em uma lixadeira mecânica (figura 31) foi possível alcançar a espessura de aproximadamente 100 μm . A partir deste ponto continuou-se o procedimento manualmente, pois na lixadeira mecânica houve um desgaste nas laterais da amostra, ocasionando perda de área e/ou surgimento de furos no centro da amostra. Ambos os casos são prejudiciais à técnica de espectroscopia Mössbauer.

As amostras foram fixadas com fita adesiva na extremidade de um suporte e processadas numa lixadeira manual, assim o controle da diminuição das dimensões era realizado com um micrômetro. Além disso, um cuidado extra foi tomado para manter toda a superfície das amostras com, aproximadamente, a mesma espessura. Com esse procedimento atingimos espessuras menores que 60 μm . Durante todo o processo as amostras foram mantidas a temperatura ambiente por resfriamento hídrico.



Figura 30 Amostra com espessura de aproximadamente 60 μm .



Figura 31 Esquema da lixadeira mecânica utilizada para o método de afinação das amostras.

3.1.4. Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos de solubilização e de envelhecimento foram realizados em um forno resistivo tubular (marca: Sanchis e modelo: Especial 1269), em fluxo de argônio com alta pureza (99,999%). Finalizados os tratamentos, as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente, tipicamente em tempos de poucos minutos. A tabela 7 detalha as condições de tratamentos térmicos das amostras realizadas nesta pesquisa. O tratamento térmico denominado de re-solubilização foi assim denominado, pois o aço comercial é nominalmente solubilizado na indústria.

Tabela 7 Temperaturas e tempos dos tratamentos térmicos das amostras: Maraging-350 e liga FNCTM.

Amostras	Tratamentos térmicos	Temperatura (°C)	Tempo
Maraging-350	Re-solubilização	820	1h
		900	40 min.
	Envelhecimento	480	3h, 6h, 12h
		580	
		650	
FNCTM	Solubilização	820	1h
		900	40 min.
	Envelhecimento	480	6h
		580	
		650	

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos com um equipamento da marca SHIMADZU (modelo XRD-6000), operando na geometria convencional Θ - 2Θ (configuração de Bragg-Brentano), com tubo de cobre. O intervalo angular foi 10° a 90° , com passos de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 6 s por passo. Todas as medidas foram conduzidas em temperatura ambiente.

A análise dos difratogramas valeu-se, preliminarmente, da comparação com dados cristalográficos reportados na literatura para as estruturas γ (*f.c.c*) e α' (*b.c.c*) de um aço

martensítico. Posteriormente, os difratogramas foram refinados através do método Rietveld, considerando-se os grupos espaciais $Im-3m$ e $Fm-3m$, associados respectivamente às fases martensita (α') e austenita (γ).

Os difratogramas obtidos neste trabalho, tanto para o aço Maraging-350 quanto para a liga FNCTM, estão apresentados de duas maneiras:

- **Parte superior** somente com o padrão experimental, na qual estão posicionadas barras em rosa que indicam as posições angulares 2θ dos planos de reflexão de cada fase, conforme as respectivas fichas JCPDS-ICDD. A altura das barras reflete a intensidade relativa do pico também de acordo com a ficha específica da fase. Para a identificação das fases, as fichas JCPDS-ICDD utilizadas foram 00-052-0513 para a fase austenita (γ) e 03-065-7752 para a fase martensita (α').
- Na **parte inferior** consta os difratogramas refinados onde podem ser observados os padrões experimentais e teóricos, o erro (diferença entre o valor experimental e o teórico) e as posições de Bragg.

3.2.2 Espectroscopia Mössbauer (EM)

Na figura 32 está esquematizado o espectrômetro utilizado neste trabalho para a caracterização das amostras. O equipamento é composto por:

- Transdutor de velocidade - modelo MA 351 - marca Halder Elektronik GmbH
- Controlador de Transdutor - modelo MR 351 - marca Halder Elektronik GmbH
- Detector de estado sólido - marca LND
- Detector Pré - amplificador – modelo 2101/N - marca CANBERRA
- Amplificador - modelo 2024 - marca Canberra
- Analisador multicanal - modelo MCS 32 - marca EG&E ORTEC
- Analisador monocanal - modelo 550A - marca EG&G ORTEC
- Controlador de temperatura (Lake Shore) modelo 331
- Fonte de alta tensão- modelo 556 – marca - Ortec
- Computador

As medidas foram conduzidas em temperatura ambiente, com uma fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, de atividade aproximada de 25 mCi.

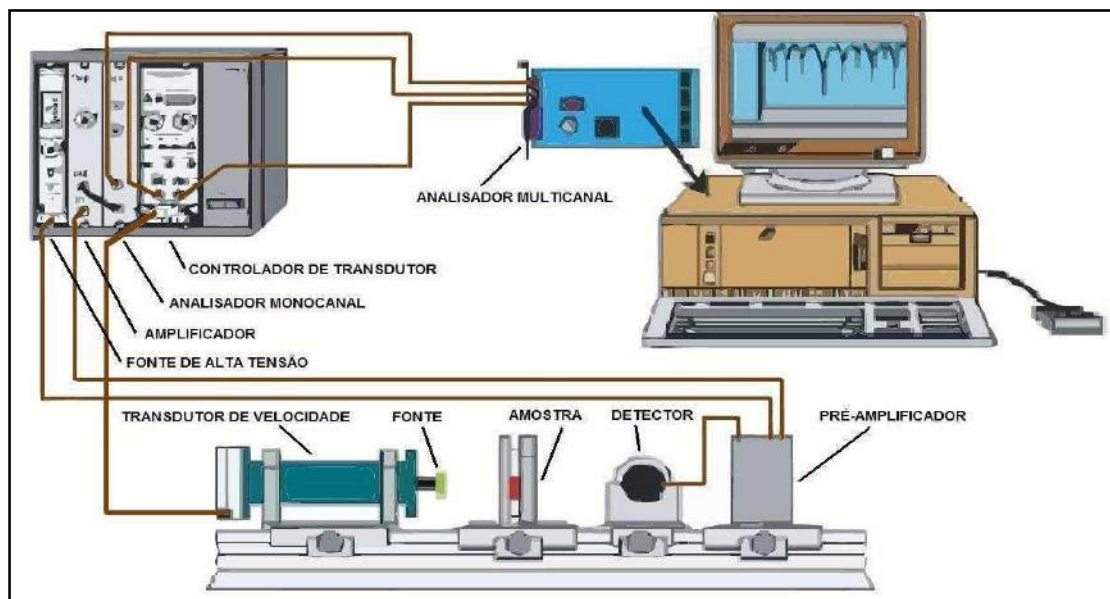


Figura 32 Representação do equipamento utilizado para caracterização das amostras através da técnica de espectroscopia Mössbauer.

Os espectros foram ajustados através do programa comercial NORMOS, utilizando-se subspectros discretos. As variáveis de ajuste foram o deslocamento isomérico (δ), o desdobramento quadrupolar (Δ), o campo magnético hiperfino (B_{hf}), a largura de linha à meia altura (Γ) e a área relativa da componente discreta. A razão entre as intensidades das linhas subspectrais 2 e 3 (ou 5 e 4) foram deixadas livres nos ajustes, tanto para o aço Maraging-350 quanto para a liga FNCTM. O equipamento foi calibrado com ferro metálico (α -Fe).

As medidas de difração de raios X e espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Grupo de Materiais Especial (MATESP) do Departamento de Física (DFI) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Capítulo 4 - Resultados experimentais e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados das caracterizações aplicadas neste trabalho, isto é, difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer. Para cada técnica os resultados estarão dispostos da seguinte forma: Maraging-350 e, na sequência, liga FNCTM.

4.1 Difratometria de raios X

4.1.3 Maraging-350

- *Amostras: como-recebida e re-solubilizadas*

A figura 33(a) exibe o difratograma da amostra como-recebida e a figura 33(b) apresenta o mesmo difratograma, porém refinado. Este difratograma é característico de uma amostra monofásica que, neste caso, corresponde à fase α' , como esperado para estes aços, pois, de acordo com a literatura revisada, nenhum pico extra – i.e. correspondente à fase austenita ou a compostos intermetálicos – deve aparecer após o tratamento térmico de solubilização.

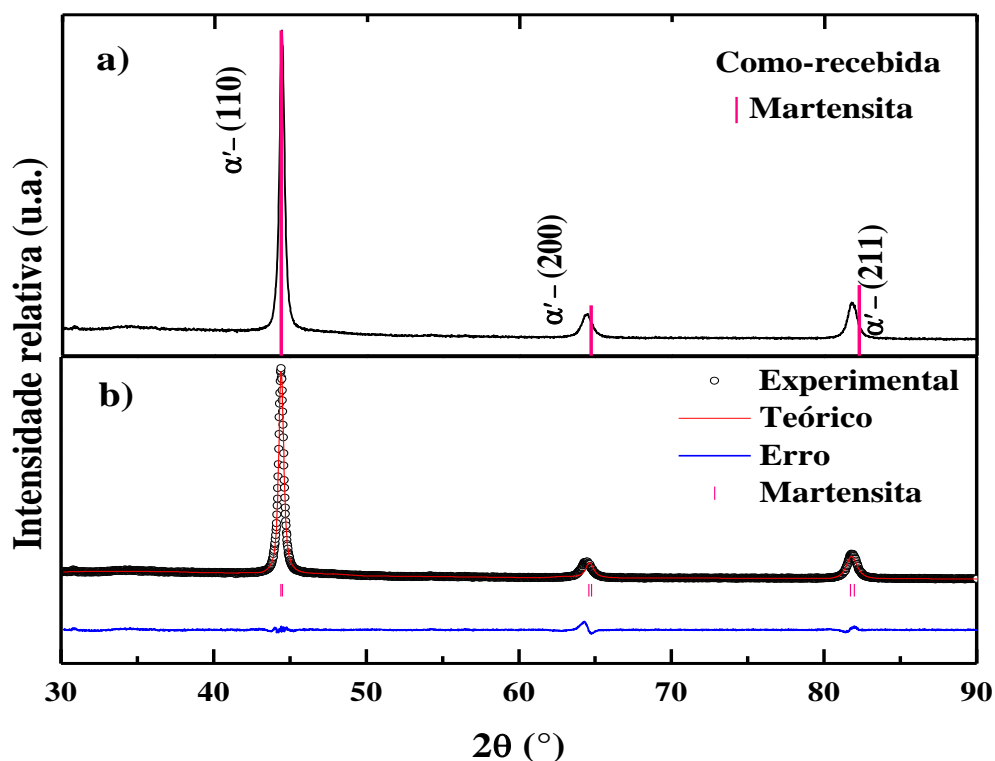


Figura 33 Difratogramas da amostra Maraging-350 como-recebida: (a) padrão experimental e (b) difratograma refinado.

O difratograma da amostra tratada a 900 °C durante 40 minutos apresentou, como antes, somente os picos da martensita, tal como se observa na figura 34.

A figura 35 apresenta o difratograma da amostra tratada a 820 °C por 1 hora. Nesta condição de re-solubilização, o difratograma apresentou tanto a fase α' (majoritária), quanto a fase γ (minoritária) que é a austenita retida.

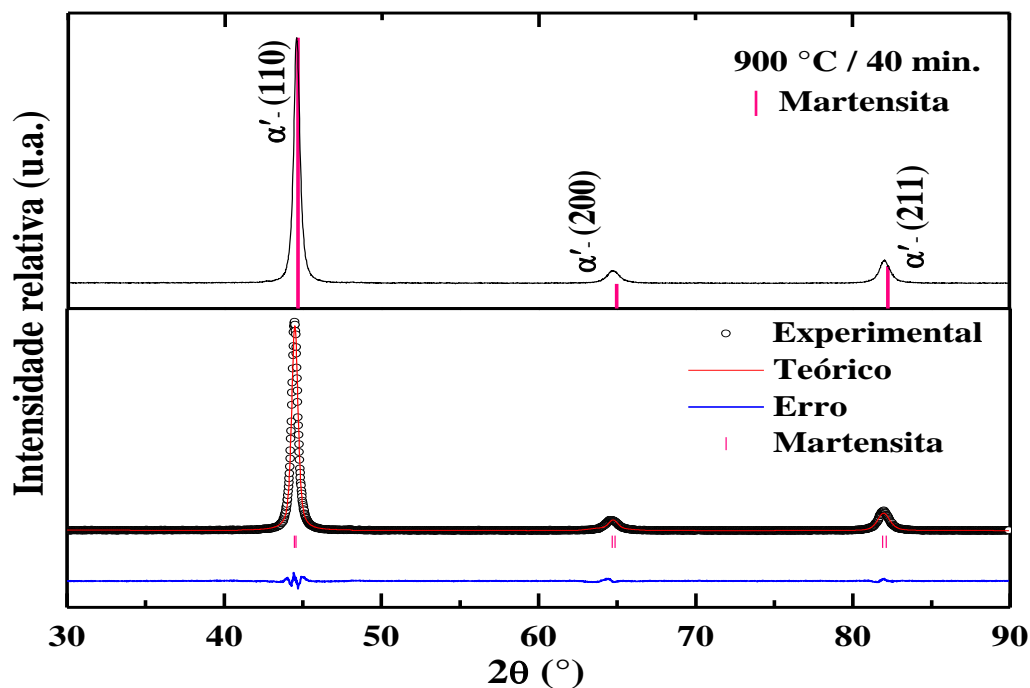


Figura 34 Difratogramas da amostra re-solubilizada a 900 °C, durante 40 min.

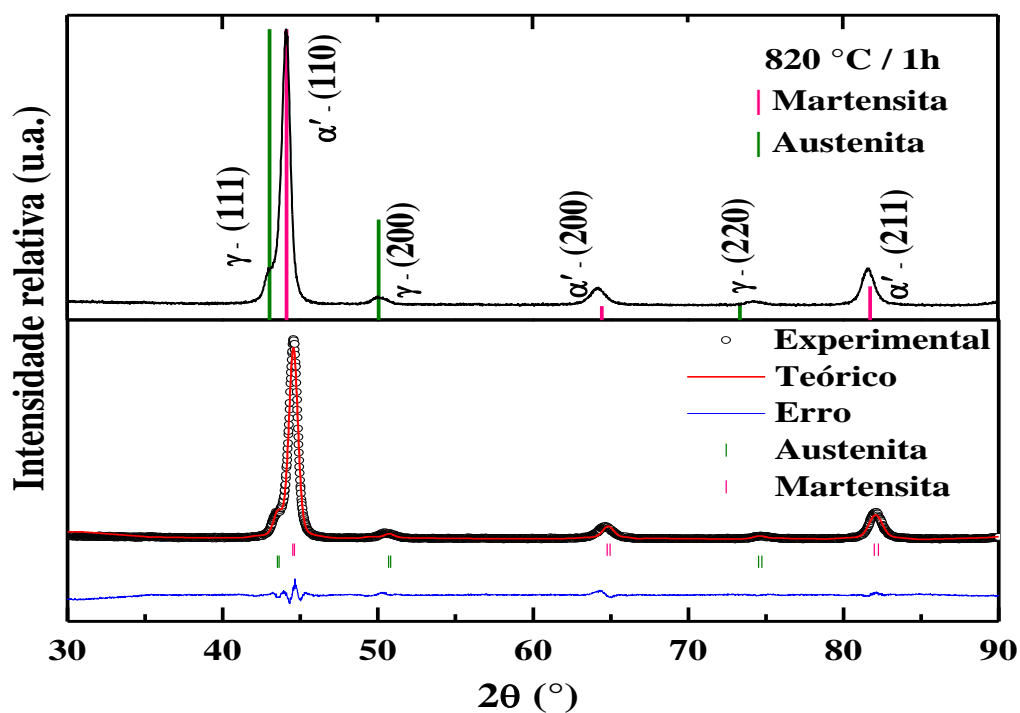


Figura 35 Difratogramas da amostra re-solubilizada a 820 °C, durante 1h.

• *Amostras envelhecidas*

Os tratamentos térmicos realizados a 480 °C não revelaram austenita precipitada (ver figura 36), assim como, a amostra envelhecida por 580 °C durante 3 horas. Para essas condições de tratamentos térmicos os difratogramas são todos similares ao da figura 33.

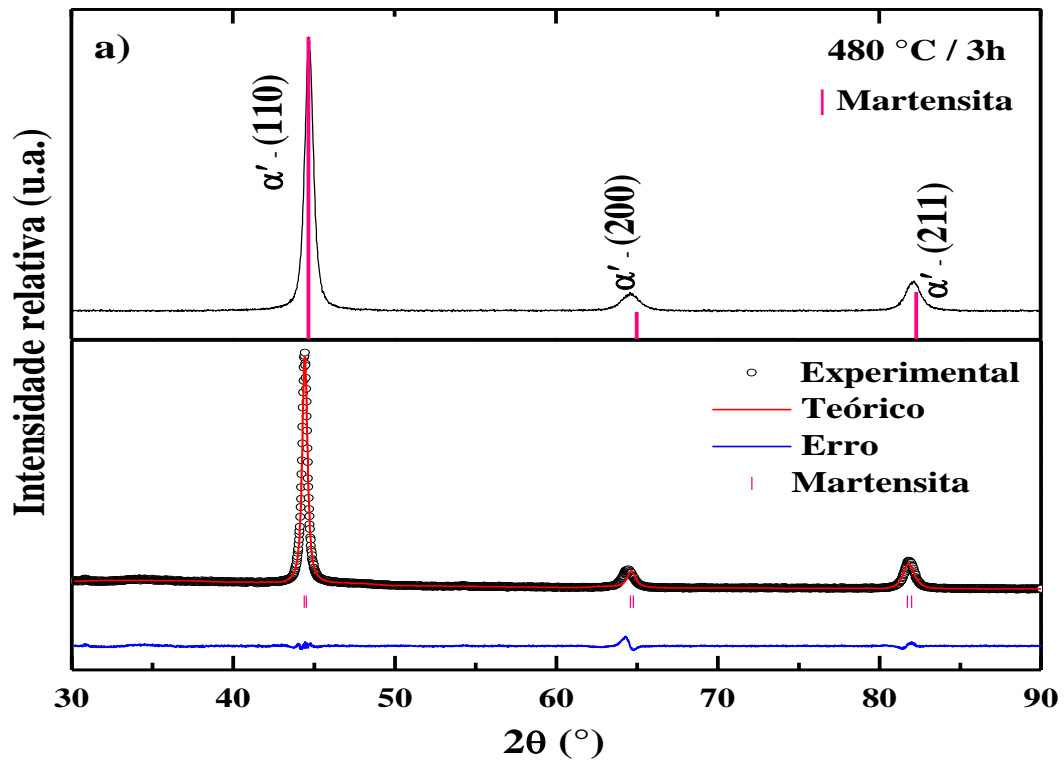


Figura 36 Difratogramas das amostras envelhecidas a 480 °C, durante: (a) 3h, (b) 6h e (c) 12h.

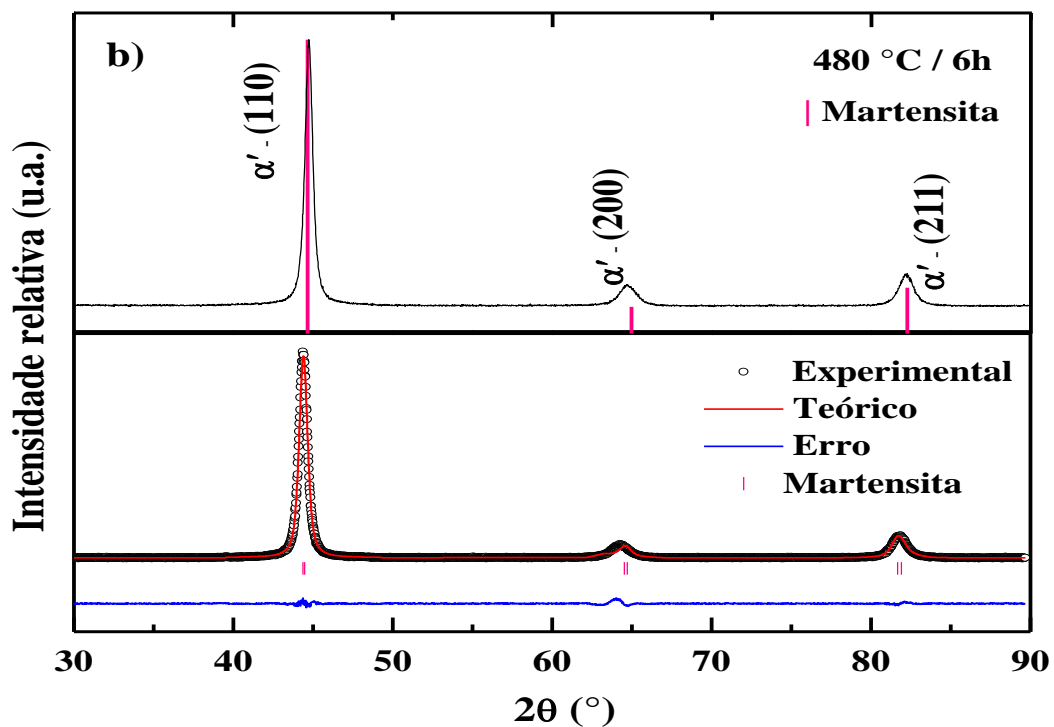
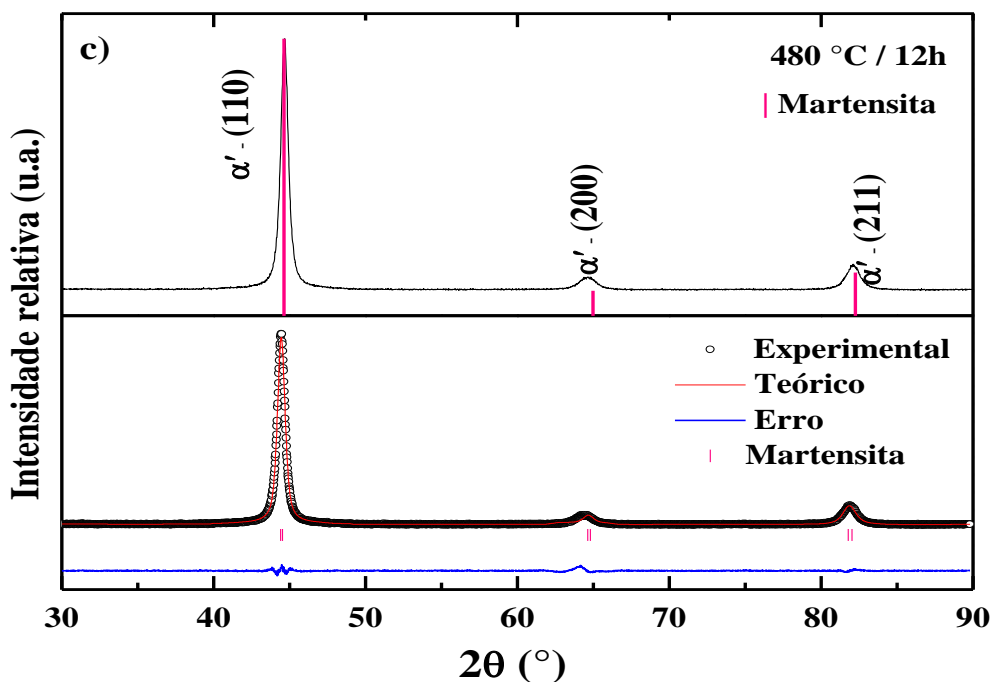


Figura 36 – continuação.



Para as amostras que foram submetidas ao envelhecimento de 580 °C durante 6 e 12 horas foi detectada a presença de austenita revertida em quantidade que aumenta com o tempo de envelhecimento. Pode-se verificar o surgimento e o aumento progressivo da intensidade dos picos dessa fase na figura 37.

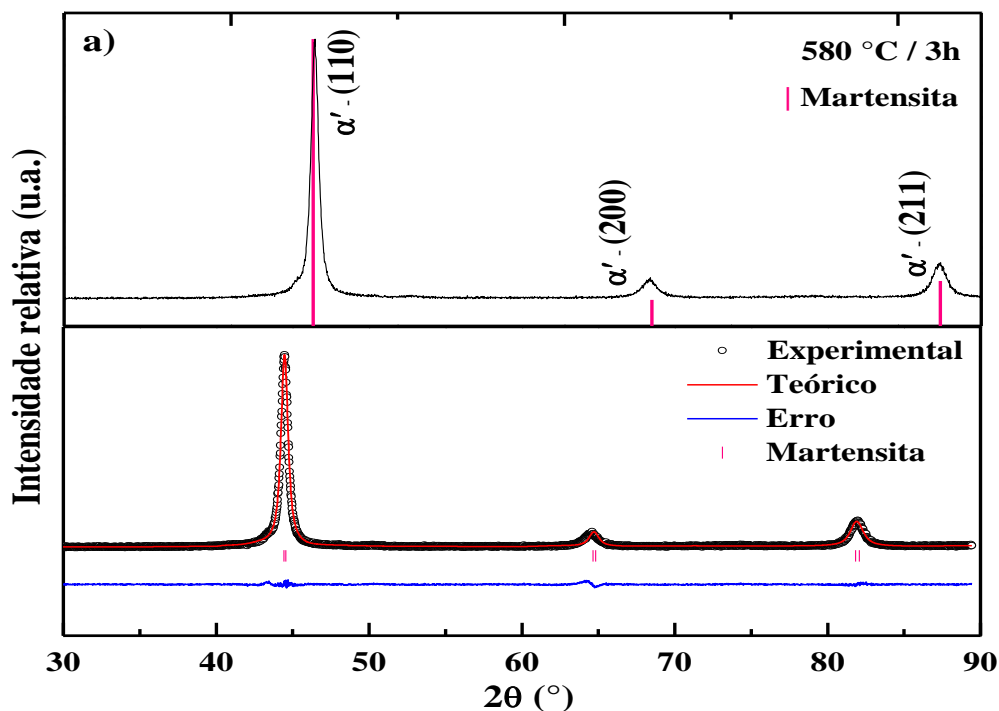
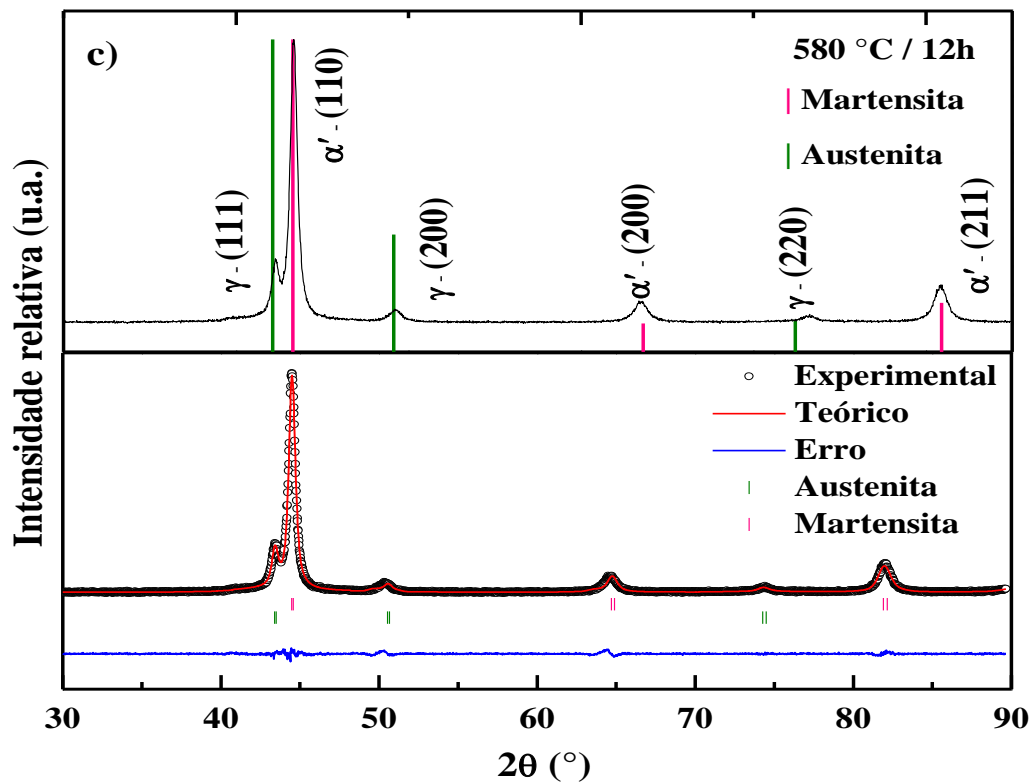
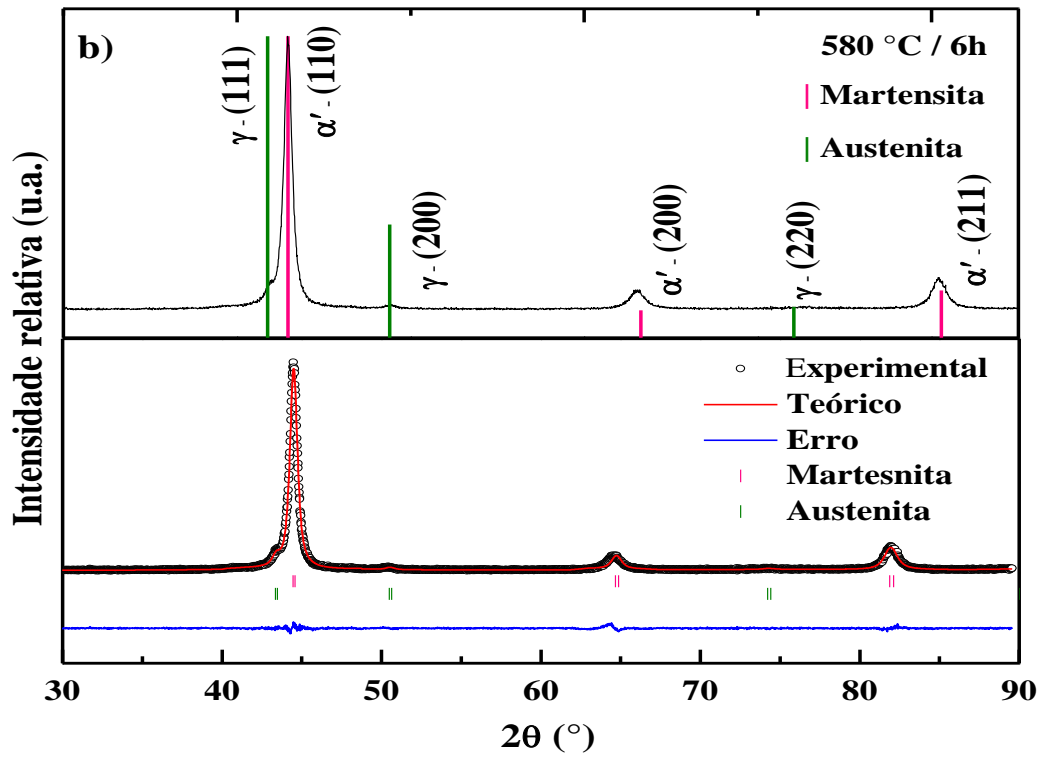


Figura 37 Difratogramas das amostras envelhecidas a 580 °C, durante: (a) 3h, (b) 6h e (c) 12h.

Figura 37 – continuação.



A figura 38 mostra os difratogramas do aço tratado a 650 °C, nos tempos 3, 6 e 12 horas. Para a amostra envelhecida a 650 °C durante 3 horas, existem pequenos picos correspondentes à fase γ , que aumentam com 6 horas de tratamento térmico. Entretanto, para 12 horas de tratamento, os picos da fase γ praticamente desaparecem.

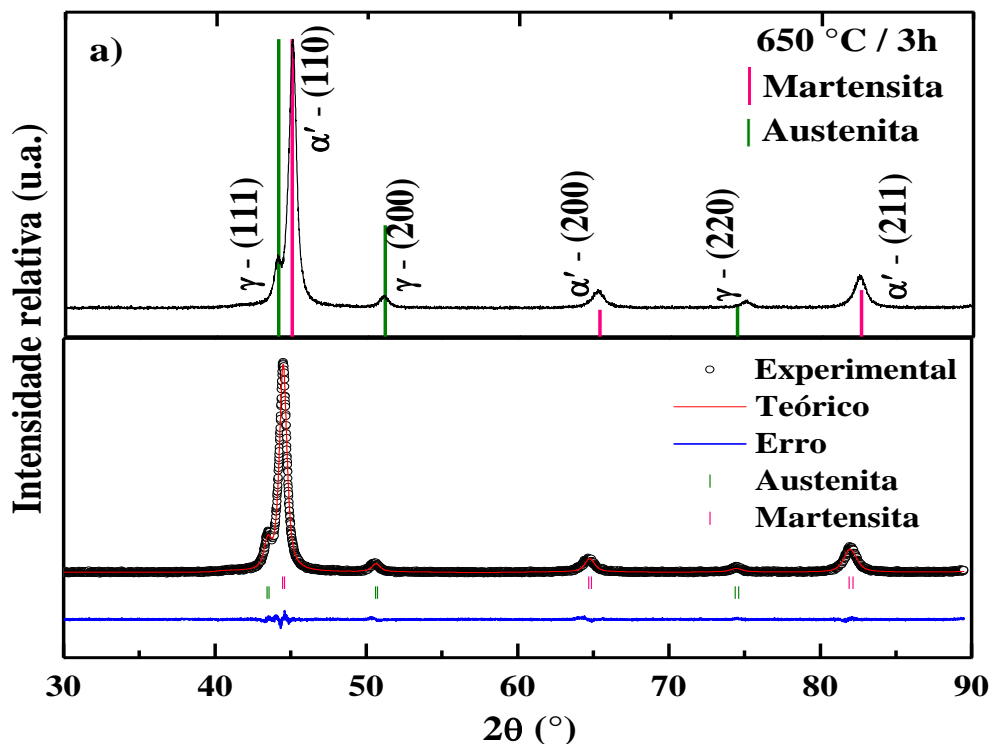


Figura 38 Difratogramas das amostras envelhecidas a 650 °C, durante (a) 3h, (b) 6h e (c) 12h.

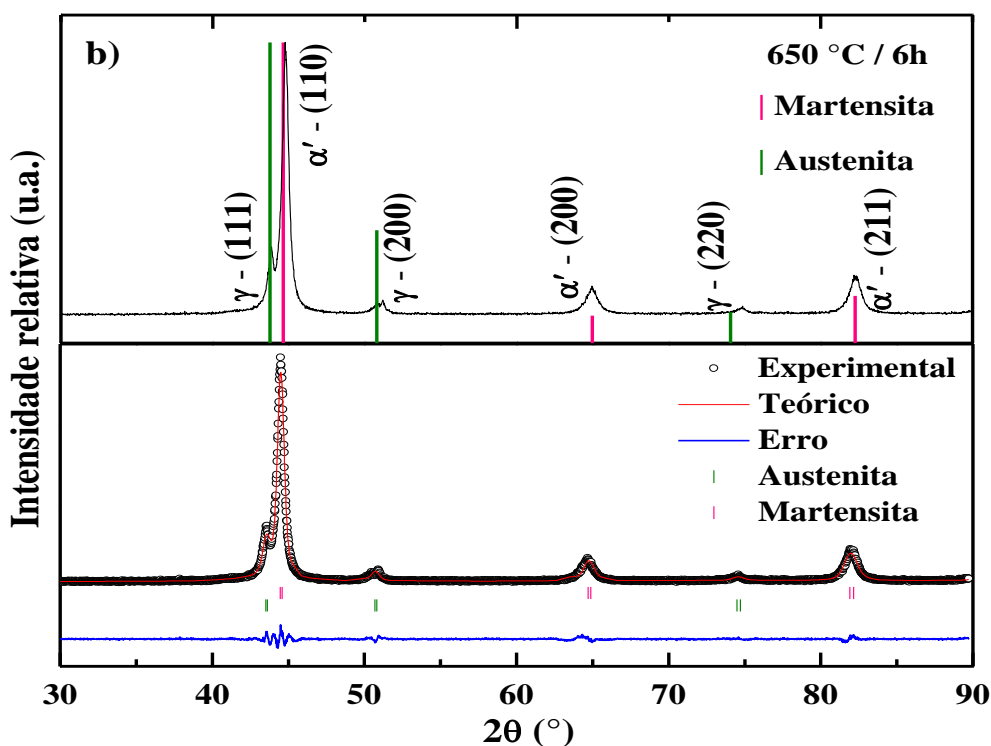
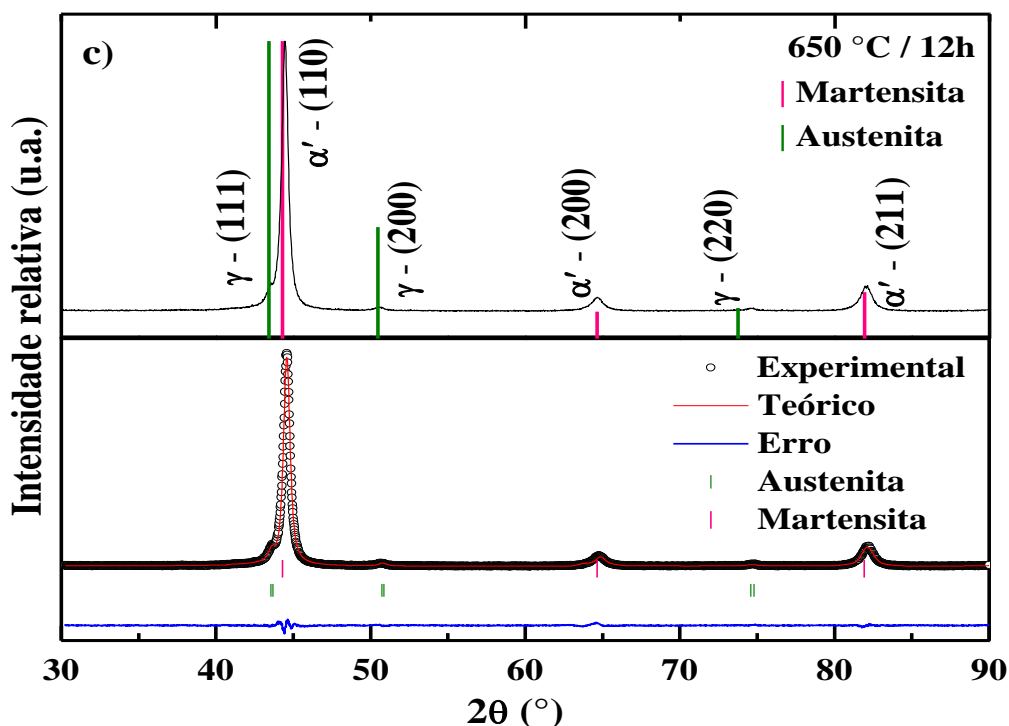


Figura 38– continuação.



Os parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras de Maraging-350, processadas nas diferentes condições de tratamentos térmicos, se encontram na tabela 8. Observa-se que os parâmetros de rede das fases martensita (α') e austenita (γ) não variaram expressivamente, mesmo em diferentes condições de tratamentos térmicos. Os maiores valores dos parâmetros de rede da martensita e da austenita foram obtidos para as amostras tratadas a 480 °C por 3 horas e 580 °C por 6 horas. Já os menores valores dos parâmetros de rede foram obtidos a 650 °C durante 12 horas para a fase α' e para a fase γ . Os valores dos parâmetros de rede das fases α' e γ , encontrados por nós, são consistentes com os resultados de Habiby *et al.* [20], revisados na seção 2.4.

Tabela 8 Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld, para as amostras de Maraging-350 tratadas termicamente em diferentes condições.

Amostra	Fases*	$a = b = c$ (Å)	Volume (Å ³)	Volume Relativo (%)	R _{wp}	R _{exp}																																																																																																																									
Como-recebida	M	2,8836 (3)	23,98 (1)	100	8,52	3,22																																																																																																																									
	A	-	-	-			900 °C / 40 min.	M	2,8796 (3)	23,88 (1)	100	7,97	4,38	A	-	-	-	820 °C / 1h	M	2,8762 (8)	23,79 (1)	94	8,84	4,92	A	3,5987 (9)	46,04 (4)	6	480 °C	3h	M	2,8858 (3)	24,03 (1)	100	7,91	4,79	A	-	-	-	6h	M	2,8820 (3)	23,93 (1)	100	7,82	4,62	A	-	-	-	12h	M	2,8823 (3)	23,94 (4)	100	8,03	4,56	A	-	-	-	580 °C	3h	M	2,8809 (3)	23,91 (1)	100	9,55	6,79	A	-	-	-	6h	M	2,8796 (3)	23,88 (1)	96,4	8,67	6,60	A	3,6114 (8)	47,10 (2)	3,6	12h	M	2,8789 (3)	23,86 (1)	90,6	8,31	6,24	A	3,6091 (4)	47,01 (1)	9,4	650 °C	3h	M	2,8787 (2)	23,86 (1)	88,5	7,42	6,13	A	3,6041 (4)	46,82 (1)	11,5	6h	M	2,8789 (3)	23,86 (1)	86,9	8,25	5,74	A	3,5994 (5)	46,63 (1)	13,1	12h	M	2,8742 (2)	23,74 (1)	95,7	6,63	4,76	A
900 °C / 40 min.	M	2,8796 (3)	23,88 (1)	100	7,97	4,38																																																																																																																									
	A	-	-	-			820 °C / 1h	M	2,8762 (8)	23,79 (1)	94	8,84	4,92	A	3,5987 (9)	46,04 (4)	6	480 °C	3h	M	2,8858 (3)	24,03 (1)	100	7,91	4,79	A	-	-		-	6h	M	2,8820 (3)	23,93 (1)	100	7,82	4,62	A	-	-	-	12h	M	2,8823 (3)	23,94 (4)	100	8,03	4,56	A	-	-	-	580 °C	3h	M	2,8809 (3)	23,91 (1)	100	9,55	6,79	A	-		-	-	6h	M	2,8796 (3)	23,88 (1)	96,4	8,67	6,60	A	3,6114 (8)	47,10 (2)	3,6	12h	M	2,8789 (3)	23,86 (1)	90,6	8,31	6,24	A	3,6091 (4)	47,01 (1)	9,4	650 °C	3h	M	2,8787 (2)	23,86 (1)	88,5	7,42	6,13	A		3,6041 (4)	46,82 (1)	11,5	6h	M	2,8789 (3)	23,86 (1)	86,9	8,25	5,74	A	3,5994 (5)	46,63 (1)	13,1	12h	M	2,8742 (2)	23,74 (1)	95,7	6,63	4,76	A	3,5957 (5)	46,49 (1)	4,3					
820 °C / 1h	M	2,8762 (8)	23,79 (1)	94	8,84	4,92																																																																																																																									
	A	3,5987 (9)	46,04 (4)	6			480 °C	3h	M	2,8858 (3)	24,03 (1)	100	7,91	4,79	A	-	-		-	6h	M	2,8820 (3)	23,93 (1)	100	7,82	4,62	A	-		-	-	12h	M	2,8823 (3)	23,94 (4)	100	8,03	4,56	A	-	-	-	580 °C	3h	M	2,8809 (3)	23,91 (1)	100	9,55	6,79	A	-		-	-	6h	M	2,8796 (3)	23,88 (1)	96,4	8,67	6,60		A	3,6114 (8)	47,10 (2)	3,6	12h	M	2,8789 (3)	23,86 (1)	90,6	8,31	6,24	A	3,6091 (4)	47,01 (1)	9,4	650 °C	3h	M	2,8787 (2)	23,86 (1)	88,5	7,42	6,13	A		3,6041 (4)	46,82 (1)	11,5	6h	M	2,8789 (3)	23,86 (1)	86,9		8,25	5,74	A	3,5994 (5)	46,63 (1)	13,1	12h	M	2,8742 (2)	23,74 (1)	95,7	6,63	4,76	A	3,5957 (5)	46,49 (1)	4,3													
480 °C	3h	M	2,8858 (3)	24,03 (1)	100	7,91			4,79																																																																																																																						
		A	-	-	-			6h		M	2,8820 (3)	23,93 (1)	100	7,82	4,62	A	-		-	-	12h	M	2,8823 (3)	23,94 (4)	100	8,03	4,56	A	-	-	-	580 °C	3h	M	2,8809 (3)	23,91 (1)	100	9,55	6,79	A	-	-		-	6h	M	2,8796 (3)	23,88 (1)	96,4	8,67	6,60	A		3,6114 (8)	47,10 (2)	3,6	12h	M	2,8789 (3)	23,86 (1)	90,6	8,31	6,24	A	3,6091 (4)	47,01 (1)	9,4	650 °C	3h	M	2,8787 (2)	23,86 (1)	88,5	7,42	6,13	A	3,6041 (4)	46,82 (1)		11,5	6h	M	2,8789 (3)	23,86 (1)	86,9	8,25	5,74		A	3,5994 (5)	46,63 (1)	13,1	12h	M	2,8742 (2)	23,74 (1)	95,7	6,63	4,76	A	3,5957 (5)	46,49 (1)	4,3																								
	6h	M	2,8820 (3)	23,93 (1)	100	7,82			4,62																																																																																																																						
		A	-	-	-			12h		M	2,8823 (3)	23,94 (4)	100	8,03	4,56	A	-	-	-	580 °C	3h	M	2,8809 (3)	23,91 (1)	100	9,55	6,79	A	-	-	-		6h	M	2,8796 (3)	23,88 (1)	96,4	8,67	6,60	A	3,6114 (8)	47,10 (2)		3,6	12h	M	2,8789 (3)	23,86 (1)	90,6	8,31	6,24	A	3,6091 (4)	47,01 (1)	9,4	650 °C	3h	M	2,8787 (2)	23,86 (1)	88,5	7,42	6,13	A	3,6041 (4)	46,82 (1)	11,5		6h	M	2,8789 (3)	23,86 (1)	86,9	8,25	5,74	A	3,5994 (5)	46,63 (1)		13,1	12h	M	2,8742 (2)	23,74 (1)	95,7	6,63	4,76	A	3,5957 (5)	46,49 (1)	4,3																																				
	12h	M	2,8823 (3)	23,94 (4)	100	8,03			4,56																																																																																																																						
		A	-	-	-		580 °C	3h		M	2,8809 (3)	23,91 (1)	100	9,55	6,79	A	-	-	-		6h	M	2,8796 (3)	23,88 (1)	96,4	8,67	6,60	A	3,6114 (8)	47,10 (2)	3,6		12h	M	2,8789 (3)	23,86 (1)	90,6	8,31	6,24	A	3,6091 (4)	47,01 (1)	9,4	650 °C	3h	M	2,8787 (2)	23,86 (1)	88,5	7,42	6,13	A	3,6041 (4)	46,82 (1)	11,5		6h	M	2,8789 (3)	23,86 (1)	86,9	8,25	5,74	A	3,5994 (5)	46,63 (1)	13,1		12h	M	2,8742 (2)	23,74 (1)	95,7	6,63	4,76	A	3,5957 (5)	46,49 (1)	4,3																																																
580 °C	3h	M	2,8809 (3)	23,91 (1)	100	9,55			6,79																																																																																																																						
		A	-	-	-			6h		M	2,8796 (3)	23,88 (1)	96,4	8,67	6,60	A	3,6114 (8)	47,10 (2)	3,6		12h	M	2,8789 (3)	23,86 (1)	90,6	8,31	6,24	A	3,6091 (4)	47,01 (1)	9,4	650 °C	3h	M	2,8787 (2)	23,86 (1)	88,5	7,42	6,13	A	3,6041 (4)	46,82 (1)	11,5		6h	M	2,8789 (3)	23,86 (1)	86,9	8,25	5,74	A	3,5994 (5)	46,63 (1)	13,1		12h	M	2,8742 (2)	23,74 (1)	95,7	6,63	4,76	A	3,5957 (5)	46,49 (1)	4,3																																																												
	6h	M	2,8796 (3)	23,88 (1)	96,4	8,67			6,60																																																																																																																						
		A	3,6114 (8)	47,10 (2)	3,6			12h		M	2,8789 (3)	23,86 (1)	90,6	8,31	6,24	A	3,6091 (4)	47,01 (1)	9,4	650 °C	3h	M	2,8787 (2)	23,86 (1)	88,5	7,42	6,13	A	3,6041 (4)	46,82 (1)	11,5		6h	M	2,8789 (3)	23,86 (1)	86,9	8,25	5,74	A	3,5994 (5)	46,63 (1)	13,1		12h	M	2,8742 (2)	23,74 (1)	95,7	6,63	4,76	A	3,5957 (5)	46,49 (1)	4,3																																																																								
	12h	M	2,8789 (3)	23,86 (1)	90,6	8,31			6,24																																																																																																																						
		A	3,6091 (4)	47,01 (1)	9,4		650 °C	3h		M	2,8787 (2)	23,86 (1)	88,5	7,42	6,13	A	3,6041 (4)	46,82 (1)	11,5		6h	M	2,8789 (3)	23,86 (1)	86,9	8,25	5,74	A	3,5994 (5)	46,63 (1)	13,1		12h	M	2,8742 (2)	23,74 (1)	95,7	6,63	4,76	A	3,5957 (5)	46,49 (1)	4,3																																																																																				
650 °C	3h	M	2,8787 (2)	23,86 (1)	88,5	7,42			6,13																																																																																																																						
		A	3,6041 (4)	46,82 (1)	11,5			6h		M	2,8789 (3)	23,86 (1)	86,9	8,25	5,74	A	3,5994 (5)	46,63 (1)	13,1		12h	M	2,8742 (2)	23,74 (1)	95,7	6,63	4,76	A	3,5957 (5)	46,49 (1)	4,3																																																																																																
	6h	M	2,8789 (3)	23,86 (1)	86,9	8,25			5,74																																																																																																																						
		A	3,5994 (5)	46,63 (1)	13,1			12h		M	2,8742 (2)	23,74 (1)	95,7	6,63	4,76	A	3,5957 (5)	46,49 (1)	4,3																																																																																																												
	12h	M	2,8742 (2)	23,74 (1)	95,7	6,63			4,76																																																																																																																						
		A	3,5957 (5)	46,49 (1)	4,3																																																																																																																										

*O nome das fases, martensita e austenita, estão representados pelas letras M e A, respectivamente.

Os refinamentos pelo método Rietveld mostram-se consistentes adotando-se a estrutura cúbica de corpo centrado, de grupo espacial $Im-3m$, para a fase majoritária (fase α'), e a estrutura cúbica de face centrada, de grupo espacial $Fm-3m$, para a fase γ quando necessário. A qualidade do ajuste, indicado pelos parâmetros R_{wp} e R_{exp} , revela refinamentos satisfatórios para a maioria dos difratogramas. Contudo, uma análise mais detalhada nas regiões mais importantes do difratograma, mostra que os picos $\langle 200 \rangle$ e $\langle 211 \rangle$ estão levemente deslocados de suas posições angulares esperadas. Ambos foram deslocados - $\langle 200 \rangle$ (mais para a direita) e $\langle 211 \rangle$ (mais para a esquerda) – sugerindo que, contrariamente ao que é aceito, a fase martensítica do aço Maraging-350 estabiliza com outra estrutura (i.e. sistema não cúbico). Pelo menos, uma distorção desta estrutura deve ser considerada.

4.1.3.1 Variações do parâmetro de rede da martensita

A figura 39 mostra a variação do parâmetro de rede com o tempo de envelhecimento, para as diferentes temperaturas de tratamento. Nas condições de envelhecimento 580 °C e 650 °C o parâmetro de rede diminui com o aumento do tempo de tratamento térmico. Na condição de envelhecimento a 480 °C o comportamento do parâmetro de rede da martensita difere um pouco nos estágios iniciais das condições 580 °C e 650 °C. Nesta condição o valor do parâmetro atinge um máximo para 3 horas de envelhecimento e logo após há uma queda no parâmetro de rede atingindo o mínimo em 6 horas de tratamento. Na figura 40 observa-se a variação do parâmetro de rede da fase martensítica em função da temperatura de envelhecimento, para os tempos de tratamento 3, 6 e 12 horas. Nas condições acima verifica-se uma diminuição do parâmetro de rede da martensita.

As variações observadas no parâmetro de rede da fase martensítica nos aços Maraging, quando submetidos a diferentes tratamentos térmicos, podem ser explicadas com base nas reações de precipitação que ocorrem com a variação do volume da fase austenita que se forma nestes aços. Esta variação é devido ao tipo de precipitado formado na matriz martensítica. Habiby *et al.* [20] reportam que altas temperaturas ou longos tempos de tratamento térmico podem provocar uma mudança no tipo de precipitado, por exemplo, Ni_3Ti e Ni_3Mo (estes precipitados se formam na faixa de temperatura 400 °C – 500 °C) podem ser substituídos por precipitados de ferro contendo Mo, como Fe_2Mo ou $FeMo$, ocorrendo a diminuição do parâmetro de rede da fase martensita. Após 3 horas de

envelhecimento a 480 °C, observa-se um aumento no parâmetro de rede da martensita. Este aumento pode ser devido à dissolução da austenita resultando em um enriquecimento da matriz martensítica. A porcentagem desta fase deve ser menor que 2%, pois não foi identificada no difratograma.

Segundo a figura 39, os valores mínimos do parâmetro de rede da martensita sempre ocorrem para a condição 650 °C, o que é consistente com os resultados de Habiby *et al.* [20] (ver figura 7, seção 2.4).

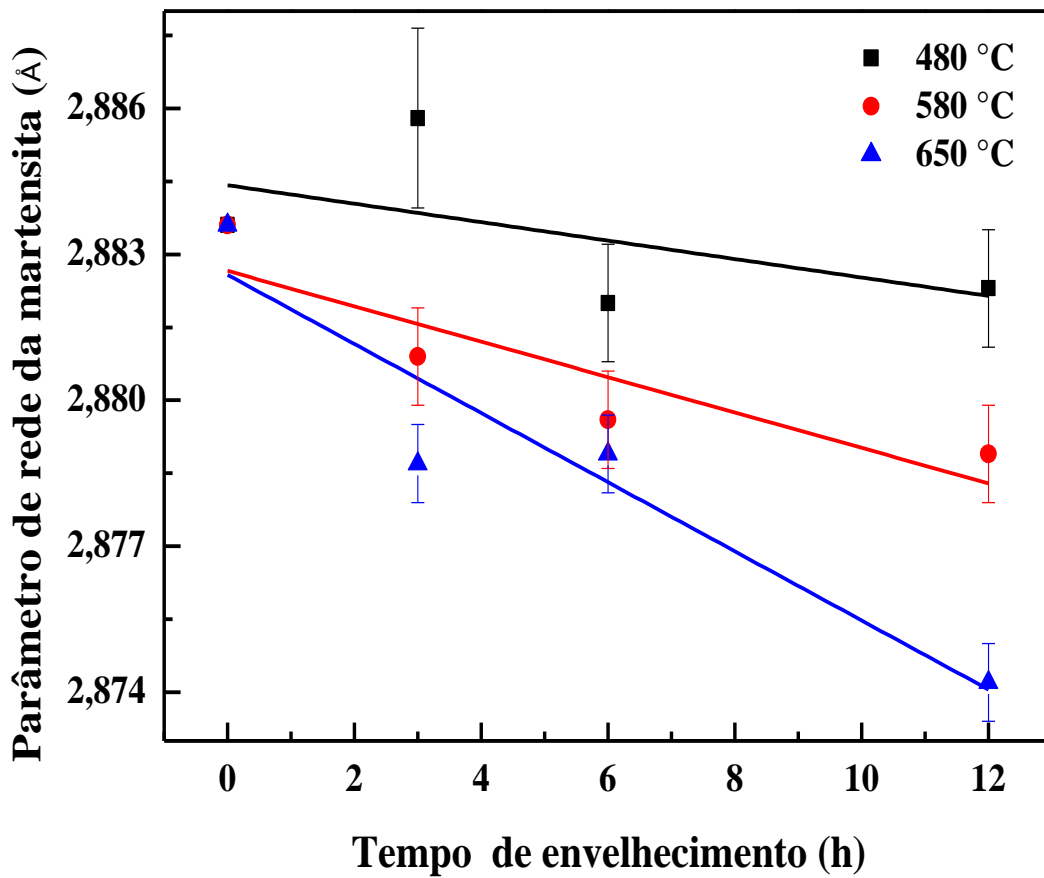


Figura 39 Parâmetro de rede em função do tempo de envelhecimento. As linhas contínuas foram obtidas por regressão linear.

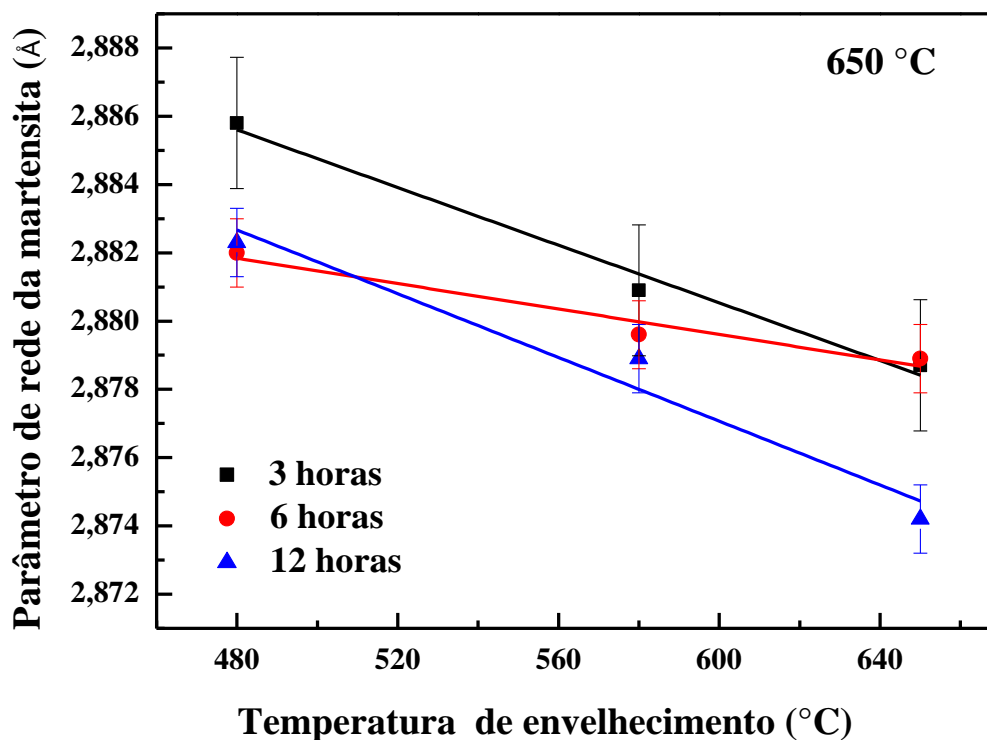


Figura 40 Parâmetro de rede da martensita em função da temperatura de envelhecimento. As linhas contínuas foram obtidas por regressão linear.

4.1.3.2 Austenita revertida no aço

A figura 41 apresenta o volume da fase austenita, em função do tempo de envelhecimento, para o aço Maraging-350, tratado nas condições de 480 °C, 580 °C e 650 °C (lembrando que a 480 °C a fase austenita não foi observada através da técnica de difratometria de raios X). Nota-se que a 580 °C a austenita aumenta linearmente com o tempo de tratamento. Por outro lado, na condição de 650 °C para 6 horas de envelhecimento se observa um máximo de porcentagem volumétrica da fase austenita (i.e., ~13 % fase γ), diminuindo posteriormente com o aumento do tempo de envelhecimento.

De acordo, com os pesquisadores Pardal [19], Farooq *et al.* [36], Xiaodong Li e Zhongda Yin [27], o fenômeno observado na figura 41, pode ser atribuído a variações na composição química da austenita tanto, em função do tempo de envelhecimento, como em função da temperatura. Segundo estes pesquisadores, o máximo de porcentagem volumétrica da fase austenita para a condição 650 °C após 6 horas pode ser devido à homogeneização da composição química e à uma diminuição do teor de níquel na fase austenita ocasionando uma elevação na temperatura de transformação martensítica (M_i)

(como visto na seção 2.3), ocasionando durante o resfriamento a transformação austenita-martensita [19].

Comparativamente aos resultados de Habiby *et al.* [20] (figura 7, seção 2.4) e de Viswanathan *et al.* tabela 4 (seção 2.5) [26], fica evidente que a quantidade máxima de austenita revertida determinada nesse trabalho (i.e. 13%) é significativamente menor do que as maiores quantidades encontradas por aqueles autores.

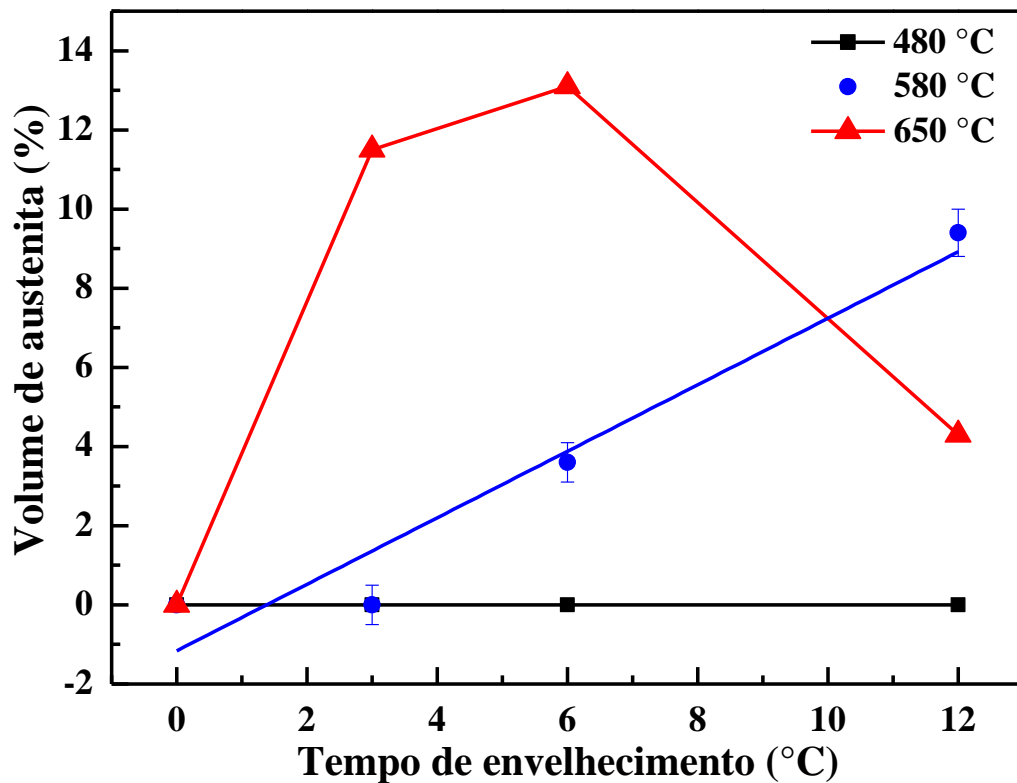


Figura 41 Volume de austenita em função do tempo de envelhecimento. A reta azul foi obtida através de regressões lineares

4.1.4 Liga FNCTM

- *Amostras: como fundida e solubilizadas*

A figura 42(a) apresenta o difratograma da liga FNCTM após a fusão. Como antes, a figura 42(b) exhibe o mesmo difratograma experimental, porém refinado.

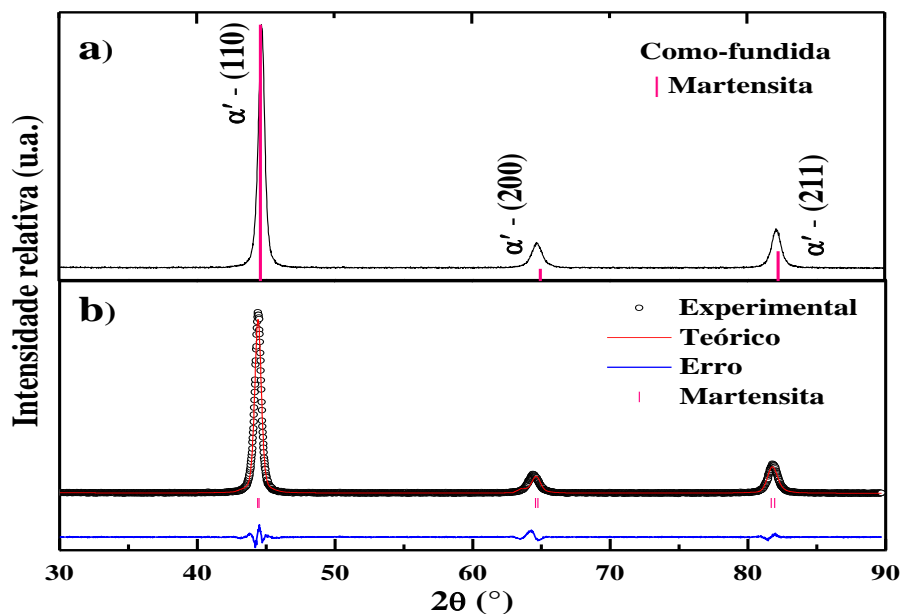


Figura 42 Difratogramas da amostra como-fundida.

Verifica-se que o difratograma da liga fundida não apresenta picos que não sejam característicos da fase martensita. Uma cuidadosa inspeção, nos intervalos angulares de interesse, revela que não existem picos referentes à austenita.

As figuras 43 e 44 exibem os difratogramas experimentais e refinados da liga FNCTM solubilizada a 900 °C (durante 40 minutos) e a 820 °C (durante 1 hora), respectivamente. Na condição 900 °C, a fase majoritária é a fase martensita e a fase minoritária é a austenita. Por outro lado, a 820°C durante 1 hora o difratograma é característico de uma amostra monofásica, correspondente a fase α' . Comparando o difratograma (figura 42) da liga FNCTM com o do aço Maraging-350 (figura 33) pode-se perceber que no aço Maraging-350 não há evidências da fase austenita, enquanto que, na liga FNCTM apareceram tanto os picos da fase martensita (majoritária) quanto os picos da fase austenita (minoritária). Analogamente, fazendo a comparação do difratograma (figura 44) da liga FNCTM com o do aço Maraging-350 (figura 34) verifica-se que, enquanto no aço Maraging-350 há a presença das fases martensita e austenita, na liga FNCTM encontram-se somente picos correspondentes à martensita.

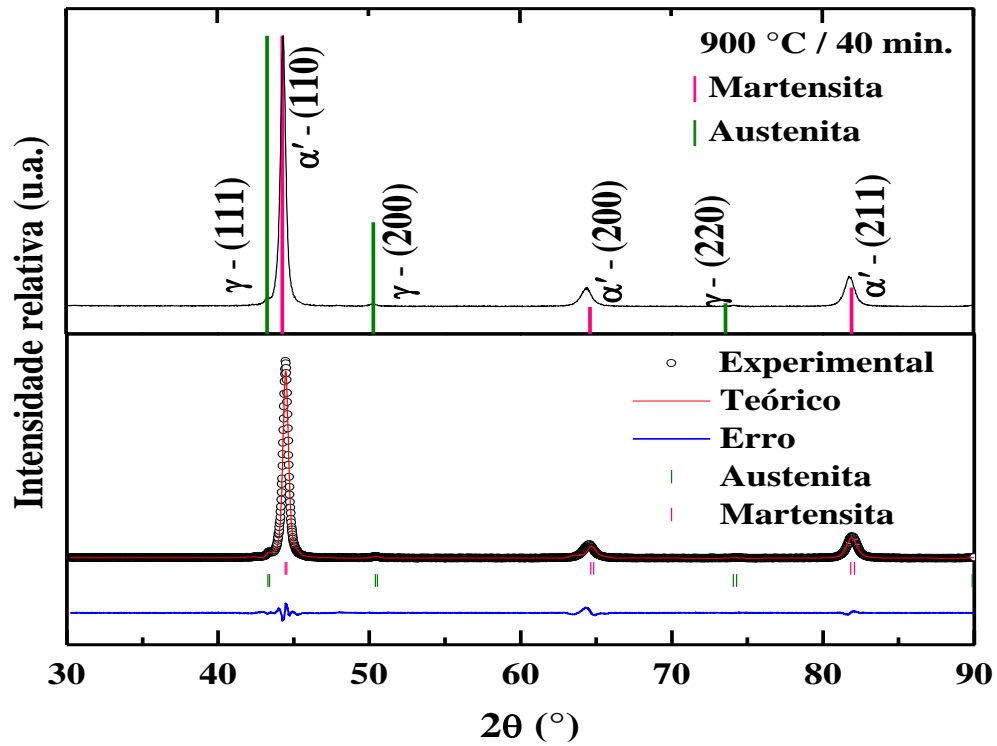


Figura 43 Difratomogramas da liga FNCTM solubilizada a 900 °C, durante 40 minutos.

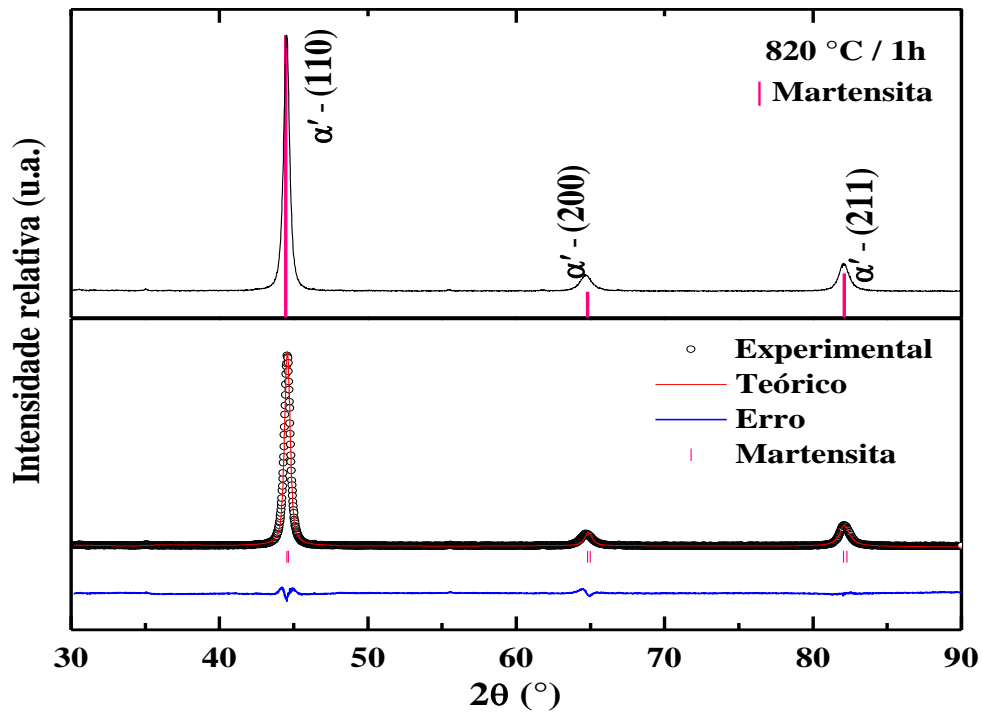


Figura 44 Difratomogramas da liga FNCTM solubilizada a 820 °C, durante 1 hora.

- *Amostras envelhecidas*

A figura 45 apresenta o difratograma da liga envelhecida a 480 °C por 6 horas. Nesta condição de tratamento revela-se a presença, além da fase martensita (majoritária), da austenita (minoritária). Isto também é diferente do apresentado pela amostra de Maraging-350 que, tratada nesta mesma condição, não revelou picos da austenita.

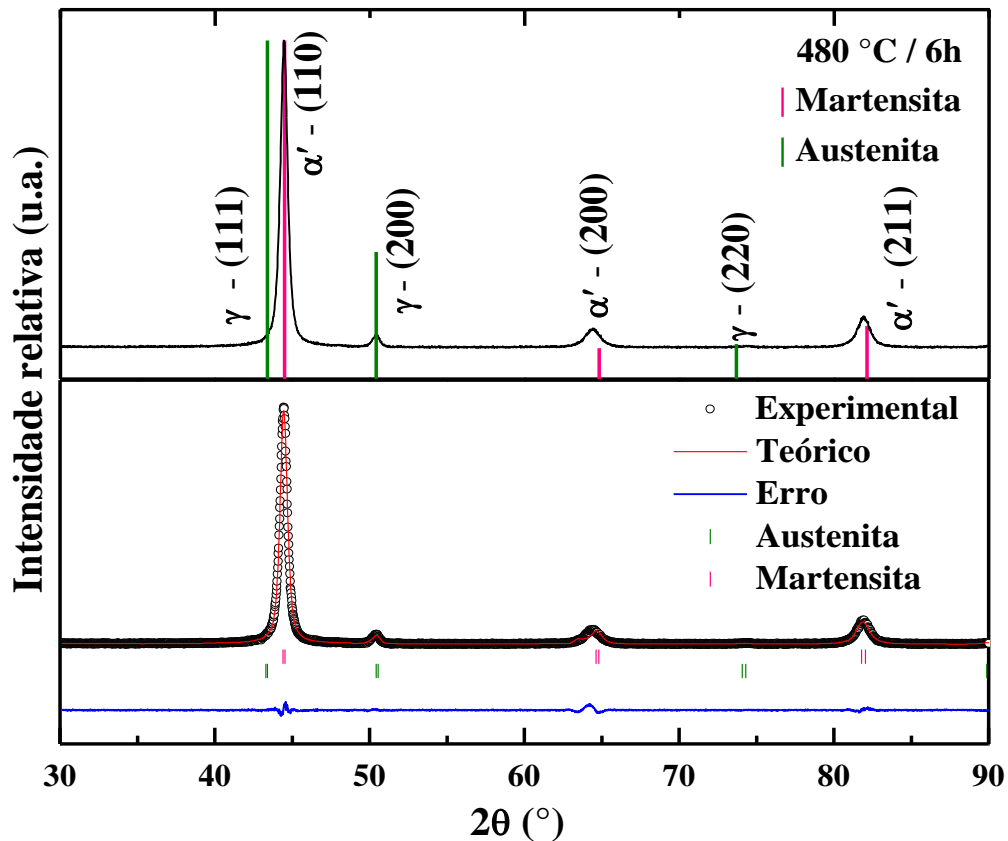


Figura 45 Difratogramas da liga FNCTM (solubilizada a 820 °C, durante 1 hora) envelhecida a 480 °C, durante 6 horas.

Na condição de envelhecimento 580 °C por 6 horas (ver figura 46) a presença da fase austenita aumenta e os planos (111) γ e (200) γ ficam mais evidentes. A figura 47 mostra o difratograma e o refinamento da amostra envelhecida a 650 °C durante 6 horas.

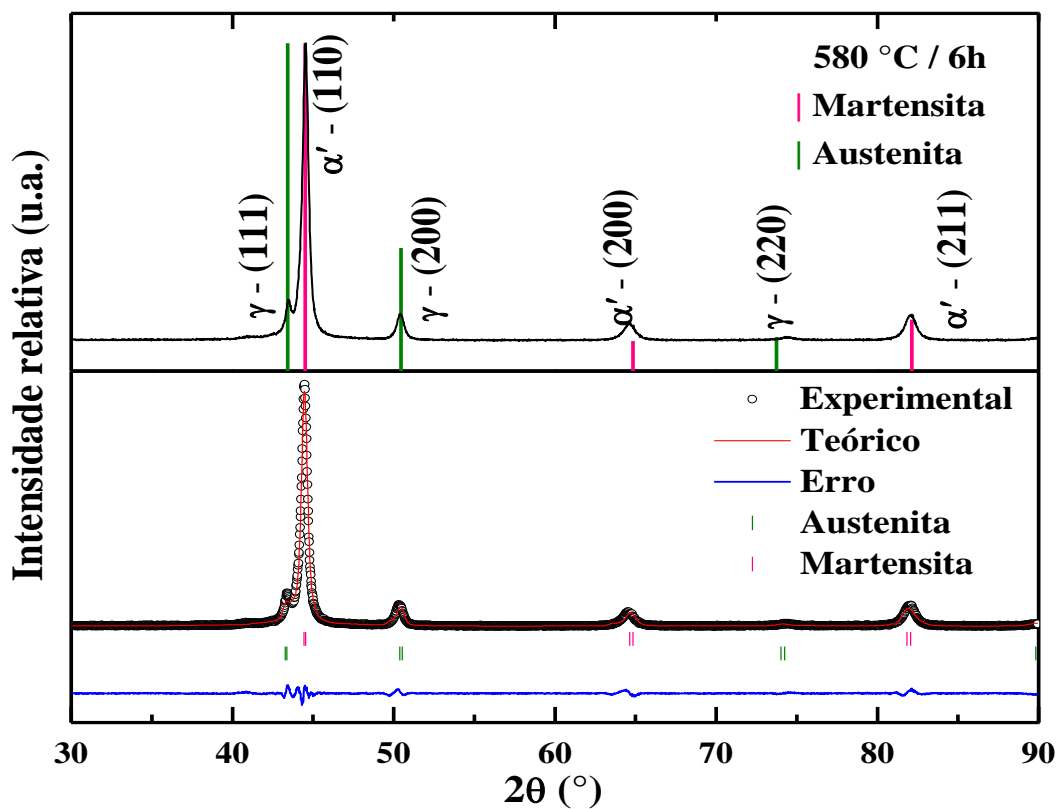


Figura 46 Difratogramas da liga FNCTM (solubilizada a 820 °C, durante 1 hora) envelhecida a 580 °C durante 6 horas.

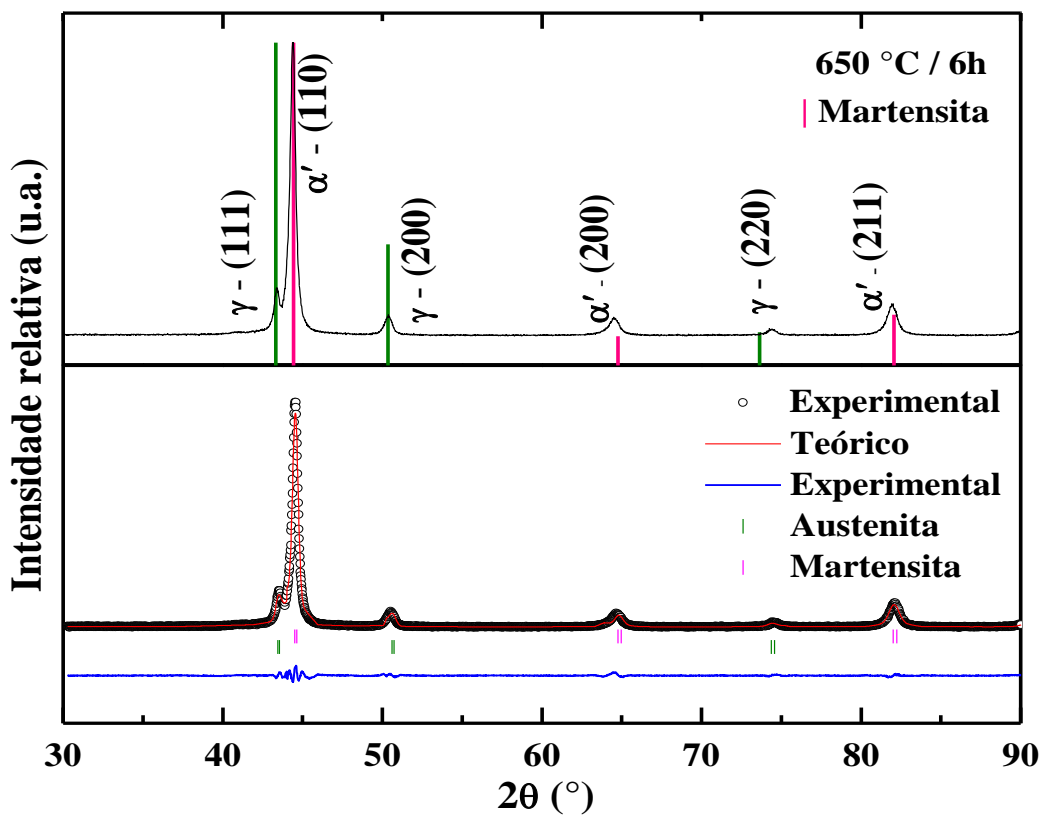


Figura 47 Difratogramas da liga FNCTM (solubilizada a 820 °C, durante 1 hora) envelhecida a 650 °C durante 6 horas.

Os refinamentos pelo método Rietveld da liga FNCTM também foram consistentes com a estrutura assumida, isto é, cúbica de corpo centrado, de grupo espacial $Im-3m$, para a fase majoritária (fase α'), e a estrutura cúbica de face centrada, de grupo espacial $Fm-3m$, para a fase γ , quando esta se revelou presente. No entanto, também para esta amostra vale as considerações de que ocorrem deslocamentos nos picos $\langle 200 \rangle$ e $\langle 211 \rangle$, assim como citado anteriormente para os aços Maraging-350.

A tabela 9 exhibe os resultados dos parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento.

Tabela 9 Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para a liga FNCTM tratada termicamente em diferentes condições.

Amostra	Fases*	$a = b = c$ (Å)	Volume (Å ³)	Volume Relativo (%)	R _{wp}	R _{exp}																																																				
Como-fundida	M	2,8846 (2)	24,00 (1)	100	9,72	4,66																																																				
	A	-	-	-			900 °C / 40 min.	M	2,8811 (2)	23,92 (1)	96,7	10,09	4,74	A	3,6177 (6)	47,35 (1)	3,3	820 °C / 1h	M	2,8747 (4)	23,76 (1)	100	12,80	5,35	A	-	-	-	480 °C / 6h	M	2,8819 (3)	23,94 (1)	88,2	8,44	5,51	A	3,6166 (5)	47,30 (1)	11,8	580 °C / 6h	M	2,8810 (3)	23,91 (1)	77	9,68	5,41	A	3,6188 (4)	47,39 (1)	23	650 °C / 6h	M	2,8760 (3)	23,79 (1)	86	10,20	5,50	A
900 °C / 40 min.	M	2,8811 (2)	23,92 (1)	96,7	10,09	4,74																																																				
	A	3,6177 (6)	47,35 (1)	3,3			820 °C / 1h	M	2,8747 (4)	23,76 (1)	100	12,80	5,35	A	-	-	-	480 °C / 6h	M	2,8819 (3)	23,94 (1)	88,2	8,44	5,51	A	3,6166 (5)	47,30 (1)	11,8	580 °C / 6h	M	2,8810 (3)	23,91 (1)	77	9,68	5,41	A	3,6188 (4)	47,39 (1)	23	650 °C / 6h	M	2,8760 (3)	23,79 (1)	86	10,20	5,50	A	3,6049 (4)	46,85 (1)	14								
820 °C / 1h	M	2,8747 (4)	23,76 (1)	100	12,80	5,35																																																				
	A	-	-	-			480 °C / 6h	M	2,8819 (3)	23,94 (1)	88,2	8,44	5,51	A	3,6166 (5)	47,30 (1)	11,8	580 °C / 6h	M	2,8810 (3)	23,91 (1)	77	9,68	5,41	A	3,6188 (4)	47,39 (1)	23	650 °C / 6h	M	2,8760 (3)	23,79 (1)	86	10,20	5,50	A	3,6049 (4)	46,85 (1)	14																			
480 °C / 6h	M	2,8819 (3)	23,94 (1)	88,2	8,44	5,51																																																				
	A	3,6166 (5)	47,30 (1)	11,8			580 °C / 6h	M	2,8810 (3)	23,91 (1)	77	9,68	5,41	A	3,6188 (4)	47,39 (1)	23	650 °C / 6h	M	2,8760 (3)	23,79 (1)	86	10,20	5,50	A	3,6049 (4)	46,85 (1)	14																														
580 °C / 6h	M	2,8810 (3)	23,91 (1)	77	9,68	5,41																																																				
	A	3,6188 (4)	47,39 (1)	23			650 °C / 6h	M	2,8760 (3)	23,79 (1)	86	10,20	5,50	A	3,6049 (4)	46,85 (1)	14																																									
650 °C / 6h	M	2,8760 (3)	23,79 (1)	86	10,20	5,50																																																				
	A	3,6049 (4)	46,85 (1)	14																																																						

*O nome das fases, martensita e austenita, estão representados pelas letras M e A, respectivamente.

4.1.4.1 Variações do parâmetro de rede da martensita

Na figura 48 pode-se observar que com o aumento do tempo de envelhecimento os parâmetros de rede tendem a diminuir, como já mencionado na seção 4.1.3.1, isto deve estar relacionado a um possível empobrecimento de elementos de liga na matriz martensítica.

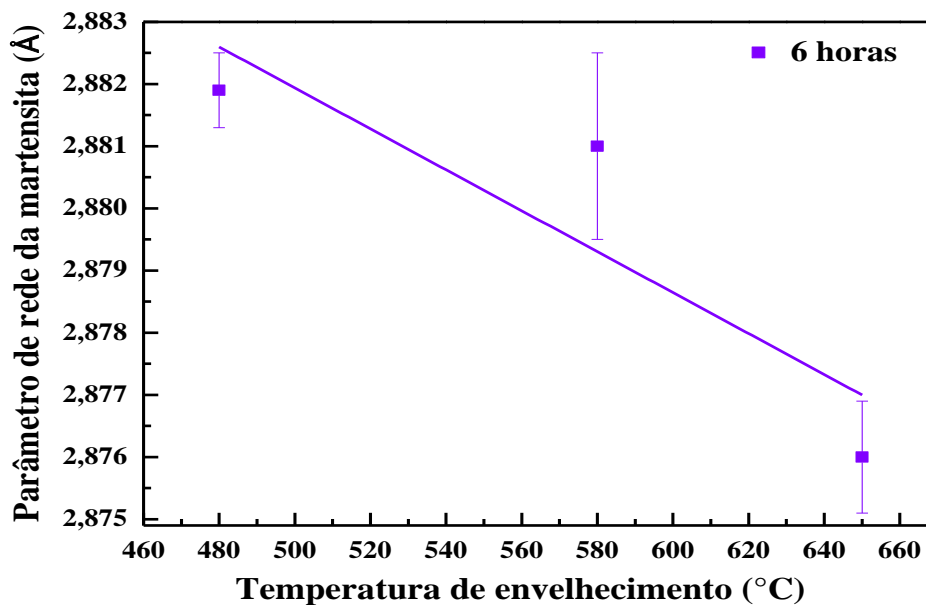


Figura 48 Parâmetro de rede da fase martensita com a temperatura de envelhecimento.

4.1.4.2 Austenita revertida na liga

A figura 49 mostra o comportamento da fração austenita revertida para diferentes temperaturas de envelhecimento. Na figura 7 da seção 2.4, Habiby *et al.* [20] fazem às mesmas análises para o aço Maraging-350. Naquele trabalho vemos um máximo de austenita, de aproximadamente 60%, em 650 °C. Diferentemente, nossos dados revelam que em 580 °C há um máximo de austenita de ~22 %, seguido de uma diminuição com o aumento da temperatura de envelhecimento.

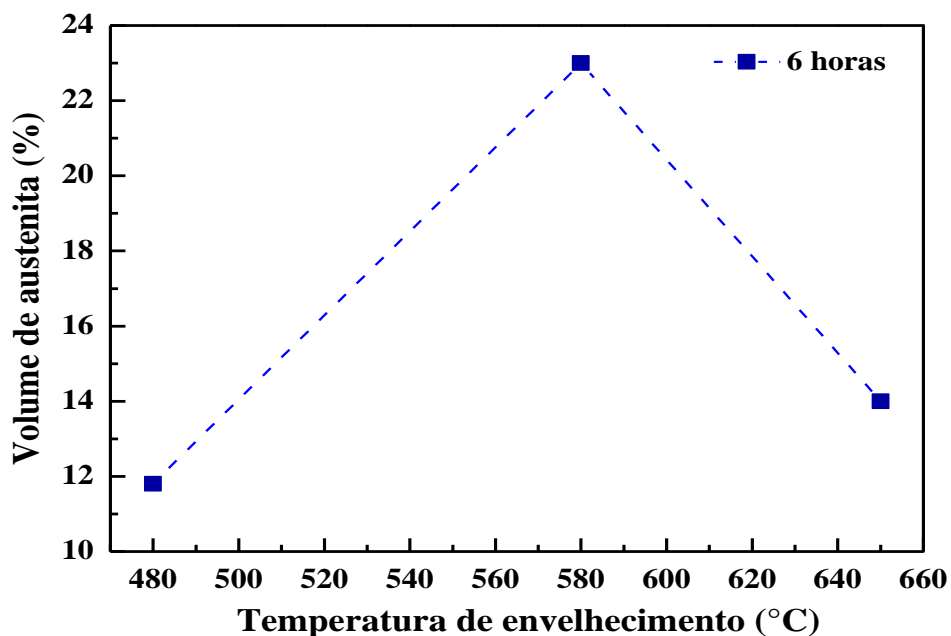


Figura 49 Volume de austenita em função da temperatura de envelhecimento, para 6 horas de tratamento

4.2 Espectroscopia Mössbauer

4.2.1 Maraging-350

- *Amostras: como-recebida e re-solubilizada*

Como já mencionado (seção 2.7), há dois modelos de ajuste numérico – i.e. dois sextetos discretos ou distribuição de campo magnético hiperfino - propostos para espectros Mössbauer do aço Maraging-350, tanto solubilizado, quanto envelhecido. No entanto, os espectros Mössbauer das nossas amostras, solubilizadas e envelhecidas, não ficaram bem ajustados com dois sextetos discretos ou com distribuição de campo magnético hiperfino, como se pode observar no exemplo da figura 50.

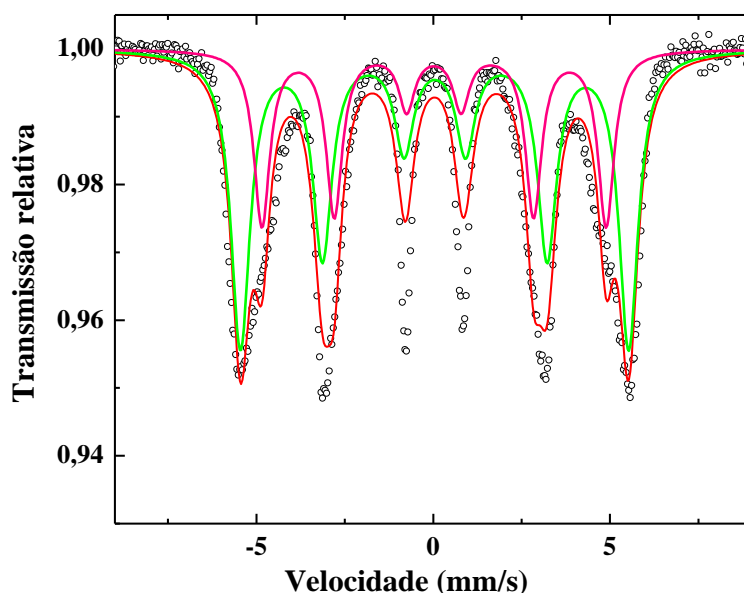


Figura 50 Espectro Mössbauer do aço Maraging-350 como-recebido, ajustado tentativamente com dois sextetos discretos.

O modelo aqui adotado é o da figura 51, que apresenta o espectro Mössbauer do aço Maraging-350 como-recebido, ajustado considerando três sítios (i.e., três sextetos discretos), correspondentes à fração magnética da amostra. Os parâmetros hiperfinos e as áreas subspectrais estão listados na tabela 10. Pode-se observar que não há evidências de outras fases contendo ferro, incluindo a fase austenita, assim como revelou o respectivo difratograma (figura 33).

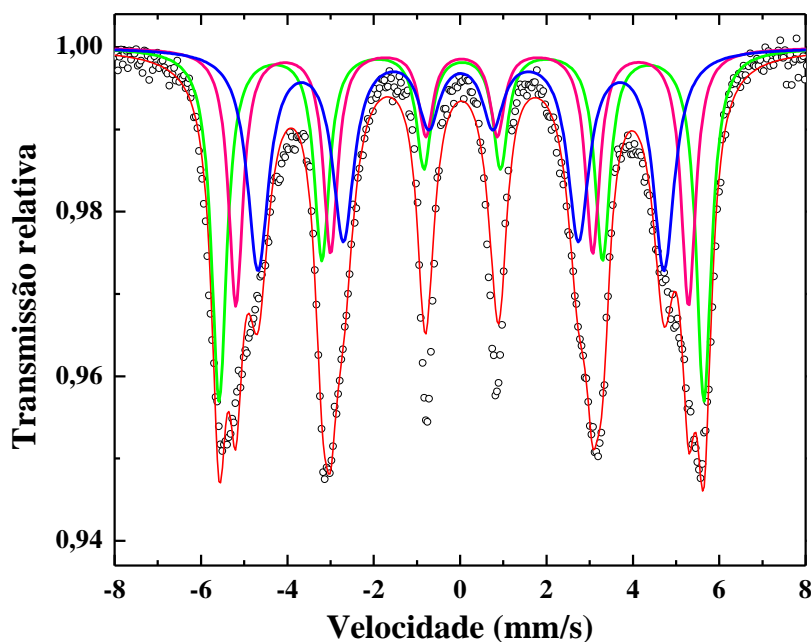


Figura 51 Espectro Mössbauer do aço Maraging-350 como-recebido.

O parâmetro de erro (χ^2) da figura 50 foi 18,8, enquanto que com três sextetos foi 7,5 o que indica melhor concordância do ajuste teórico. Além disso, as larguras de linha à meia altura da amostra como-recebida, ajustada com dois sextetos, foram: 0,65 mm/s para o sexteto 1 e 0,55 mm/s para o sexteto 2. Enquanto que, com a mesma amostra, mas ajustada com três sextetos, obtivemos larguras de linha à meia altura inferiores a esses valores (para a maioria das amostras) para os sextetos 1 e 2, o que é mais restrito. Contudo, mesmo utilizando um ajuste diferente do que encontramos na literatura, este é numericamente consistente com a distribuição de campo publicada por alguns pesquisadores [31,33,34], onde três picos podem ser observados na distribuição de campo magnético hiperfino.

Considerando o método adotado, juntamente com a qualidade dos ajustes, é possível inferir duas interpretações para o aço Maraging:

1. A fase martensita destes aços pode ser dividida em três regiões nanoestruturadas, de diferentes composições químicas e, também, com diferentes propriedades magnéticas (hiperfinas).
2. O aço é quimicamente homogêneo, porém o ferro tem diferentes átomos vizinhos, que resultam em três sítios magneticamente distintos - i.e. com diferentes valores dos campos magnéticos hiperfinos.

A partir do que se conhece das soluções sólidas do ferro com outros metais [31,33,34,35,37,38], cobalto e níquel contribuem para aumentar o campo magnético hiperfino para valores próximos ao de uma matriz de ferro (i.e. 330 KOe). Portanto, é plausível que o sexteto 1 pertença a uma região rica em cobalto, o sexteto 3 à uma região com outros elementos (Ni, Ti ou Mo) e o sexteto 2 à uma região de concentrações relativas intermediárias.

O ponto crítico desta interpretação é que deve se oferecer razões termodinâmicas consistentes o suficiente para explicar esta separação de fases metaestáveis da martensita. De acordo com nossos conhecimentos, não existe justificativa teórica ou empírica para a separação composicional em regiões nanoestruturadas nesta solução sólida estendida. Além disso, nossos experimentos com amostras de aço Maraging feitas em laboratório e preparadas com metais de alta pureza (i.e., a liga FNCTM), tem mostrado que não existe mudança significativa nas áreas subespectrais do Mössbauer variando a taxa de resfriamento até temperatura ambiente (i.e., de segundos a horas), depois de um tratamento de solubilização a 820 °C durante 1 hora de amostras fundidas a arco. A ocorrência de diferentes regiões químicas na amostra (temperatura ambiente) deveria reportar alguma variação nas suas respectivas áreas subespectrais, dependendo da taxa de resfriamento. De fato, isto não aconteceu.

Por outro lado, considerando uma distribuição estatística para átomos de níquel e cobalto na estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), cada átomo de ferro é rodeado por dois ou três átomos de níquel e/ou cobalto mais próximos aos seus vizinhos (na primeira esfera de coordenação). Apesar do grande número de configurações para átomos vizinhos do ferro, é possível estimar valores representativos para o campo magnético hiperfino do sítio do ^{57}Fe . Segundo Vincze e Campbell [37] e Johnson *et al.* [38], regiões onde há maior concentração de níquel e cobalto aumentam o campo magnético hiperfino: por exemplo, dois átomos de níquel com mais um de cobalto como primeiros vizinhos, aumenta o campo para valores próximos a $B_h = 35,2 \text{ T}$, o que é muito próximo dos valores do sexteto 1 encontrados neste trabalho. É por isso que, na nossa opinião, a segunda interpretação é a mais realista.

A figura 52 mostra o espectro Mössbauer da amostra re-solubilizada a 900 °C durante 40 minutos (espessura 70 micra). Após a caracterização, esta mesma amostra foi afinada até 40 micra e novamente submetida a uma medida de espectroscopia Mössbauer (ver figura 53). O objetivo deste procedimento foi analisar a influência da espessura nos parâmetros hiperfinos. Embora a largura de linha à meia altura, Γ , tenha sido reduzida

para os três subspectros, os demais parâmetros hiperfinos não variaram significativamente (ver tabela 10).

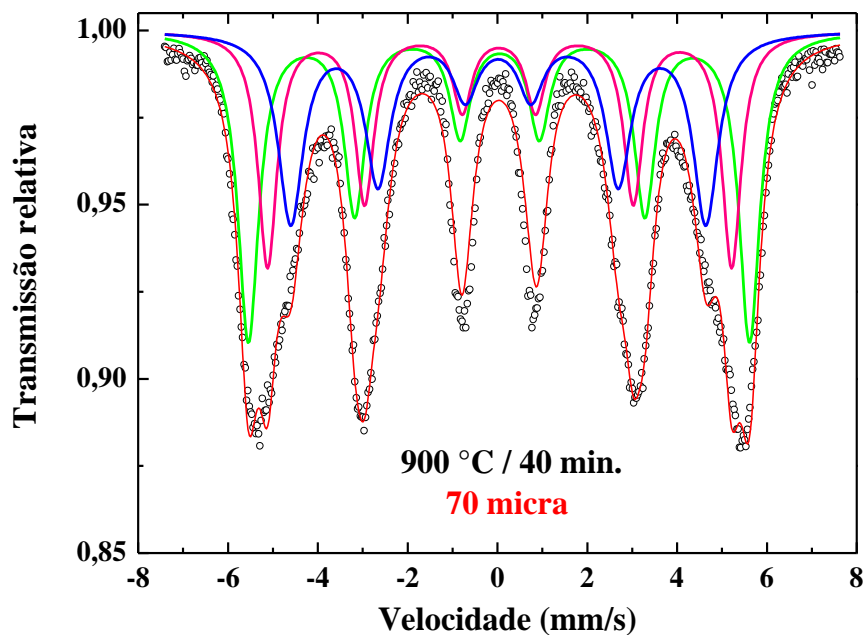


Figura 52 Espectro Mössbauer do aço Maraging-350, re-solubilizado a 900 °C, durante 40 minutos (espessura 70 micra).

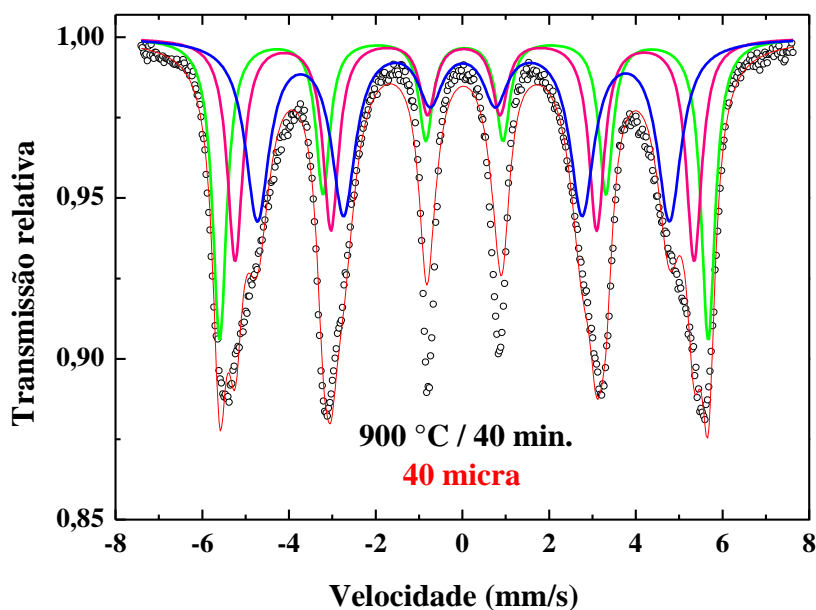


Figura 53 Espectro Mössbauer do aço Maraging-350, re-solubilizado a 900 °C, durante 40 minutos (espessura 40 micra).

A figura 54 exibe o espectro Mössbauer da amostra re-solubilizada a 820 °C por 1 hora. Este ajuste foi feito acrescentando-se mais um sítio (i.e., um singlete, além dos 3 sextetos), devido à uma evidente fração paramagnética presente na amostra. Este

singleto, pode ser atribuído à presença de austenita (observando que no difratograma desta mesma amostra, foi detectada a presença desta fase) ou a compostos intermetálicos contendo ferro, (nanoestruturados e superparamagnéticos), sobreposto em frações mínimas (i.e., invisível a difração de raios X).

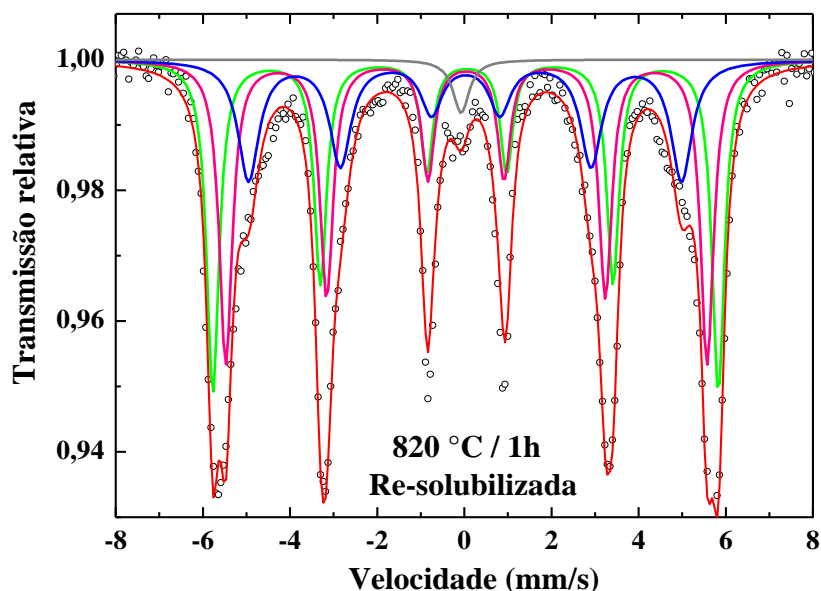


Figura 54 Espectro Mössbauer da amostra re-solubilizada a 820 °C por 1 hora.

Tabela 10 Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para as amostras como-recebida, tratadas a 900 °C / 40 min. nas espessuras de 70 micra e 40 micra e a 820 °C / 1h.

Amostra	Sítio	B_{hf}^* (T)	δ^* (mm/s)	Δ^* (mm/s)	Γ^* (mm/s)	A_{23}^*	Área (%)
Como-recebida	Sexteto 1	34,8 (1)	0,04 (1)	-0,02 (1)	0,42 (1)	1,8 (1)	35,4
	Sexteto 2	32,5 (1)	0,04 (1)	0,01 (1)	0,41 (1)	2,4 (1)	28,4
	Sexteto 3	29,1 (1)	0,02 (1)	0,00 (1)	0,60 (1)	2,6 (1)	36,2
900 °C / 40 min. 70 micra	Sexteto 1	34,6 (1)	0,04 (1)	-0,02 (1)	0,56 (1)	1,8 (1)	38,8
	Sexteto 2	32,1 (1)	0,04 (1)	0,02 (1)	0,51 (2)	2,2 (1)	29,5
	Sexteto 3	28,6 (1)	0,02 (1)	0,03 (1)	0,67 (1)	2,4 (1)	31,7
900 °C / 40 min. 40 micra	Sexteto 1	34,9 (1)	0,04 (1)	-0,01 (1)	0,40 (1)	2,2 (1)	36,7
	Sexteto 2	32,7 (1)	0,04 (1)	0,02 (1)	0,38 (1)	1,8 (1)	24,0
	Sexteto 3	29,4 (1)	0,02 (1)	0,01 (1)	0,64 (1)	2,5 (1)	39,3
820 °C / 1h	Sexteto 1	36,0 (1)	0,04 (1)	-0,03 (1)	0,33 (1)	1,8 (1)	33,0
	Sexteto 2	34,3 (1)	0,04 (1)	0,00 (1)	0,36 (1)	2,3 (1)	38,5
	Sexteto 3	30,9 (1)	0,03 (1)	-0,01 (1)	0,61 (1)	2,4 (1)	26,3
	Singleto	-	-0,09 (1)	-	0,45**	-	2,2

*Campo Magnético (B_{hf}), Deslocamento isomérico (δ), Desdobramento quadrupolar (Δ), Largura de Linha à meia altura (Γ) e razão entre as intensidades das linhas subspectrais 2 e 3 (A_{23}) / ** Parâmetro fixado no ajuste.

- *Amostras envelhecidas*

A figura 55 apresenta os espectros Mössbauer das amostras envelhecidas a 480 °C durante 3, 6 e 12 horas. Conforme aumenta o tempo de tratamento térmico, a área subspectral e a largura de linha à meia altura da fase paramagnética aumentam. Com a técnica de difratometria de raios X não foi possível identificar esta fase, provavelmente (como já mencionado) devido à fração volumétrica da respectiva fase (γ) ser menor que 2% ou pelos grãos serem muito finos. De qualquer forma, entendemos que o singlete é o reflexo da presença de austenita revertida.

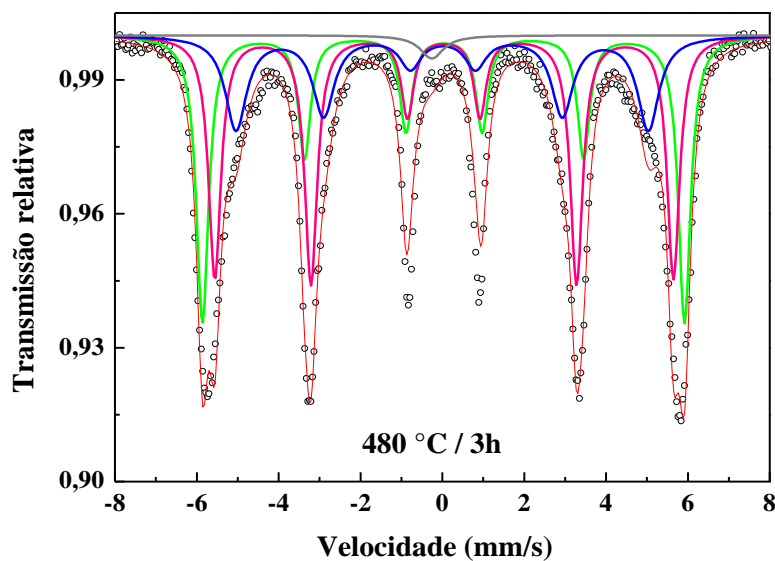


Figura 55 Espectros Mössbauer do aço Maraging-350 tratado a 480 °C nos tempos de (a) 3h, (b) 6h e (c) 12h.

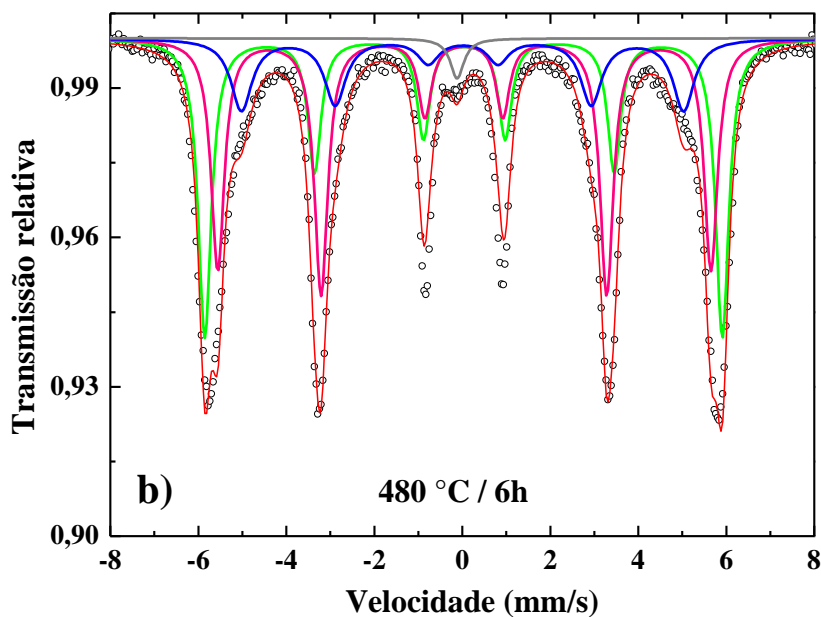


Figura 55 – continuação.

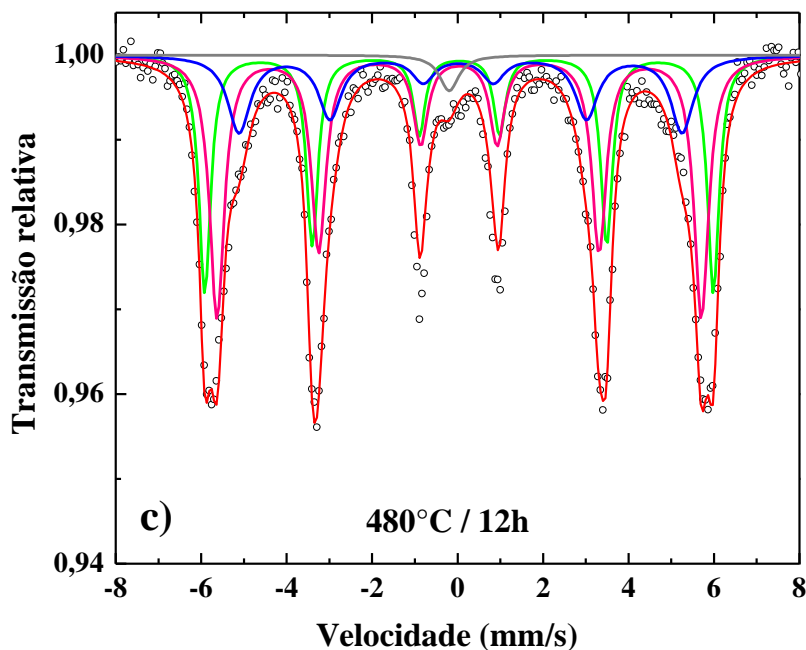


Tabela 11 Parâmetros hiperfinos das amostras de Maraging-350 tratadas nas condições 480 °C por 3, 6 e 12 horas.

Amostra	Sítios	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A_{23}	Área (%)
480 °C / 3h	Sexteto 01	36,5 (1)	0,04 (1)	-0,02 (1)	0,36 (1)	1,2 (1)	34,0
	Sexteto 02	34,8 (1)	0,04 (1)	0,01 (1)	0,38 (1)	3,1 (1)	41,0
	Sexteto 03	31,1 (1)	0,01 (1)	-0,02 (1)	0,62 (1)	2,5 (1)	24,0
	Singleto 01	-	-0,09 (2)	-	0,30*	-	1,0
480 °C / 6h	Sexteto 01	36,5 (1)	0,04 (1)	-0,02 (1)	0,36 (1)	1,3 (1)	38,1
	Sexteto 02	34,8 (1)	0,04 (1)	0,01 (1)	0,37(1)	3,3 (1)	41,9
	Sexteto 03	31,2 (1)	0,01 (1)	-0,02 (1)	0,58 (1)	2,7 (1)	18,5
	Singleto 01	-	-0,12 (1)	-	0,37*	-	1,5
480 °C / 12h	Sexteto 01	36,9 (1)	0,04 (1)	-0,01 (1)	0,33 (1)	2,4 (1)	33,1
	Sexteto 02	35,1 (1)	0,03 (1)	0,01 (1)	0,42*	2,2 (1)	44,4
	Sexteto 03	32,2 (1)	0,04 (1)	0,05 (2)	0,63 (3)	2,4 (1)	20,6
	Singleto 01	-	-0,20 (1)	-	0,54*	-	1,9

* Parâmetros fixados no ajuste.

A figura 56 ilustra a variação do campo magnético hiperfino (sextetos 1, 2 e 3) com o tempo de envelhecimento do aço Maraging-350 envelhecido a 480 °C. Pode-se observar que há um aumento inicial de ~2 – 2,5 T no campo magnético hiperfino dos sextetos. Após 3 horas segue-se um crescimento menor para estes campos.

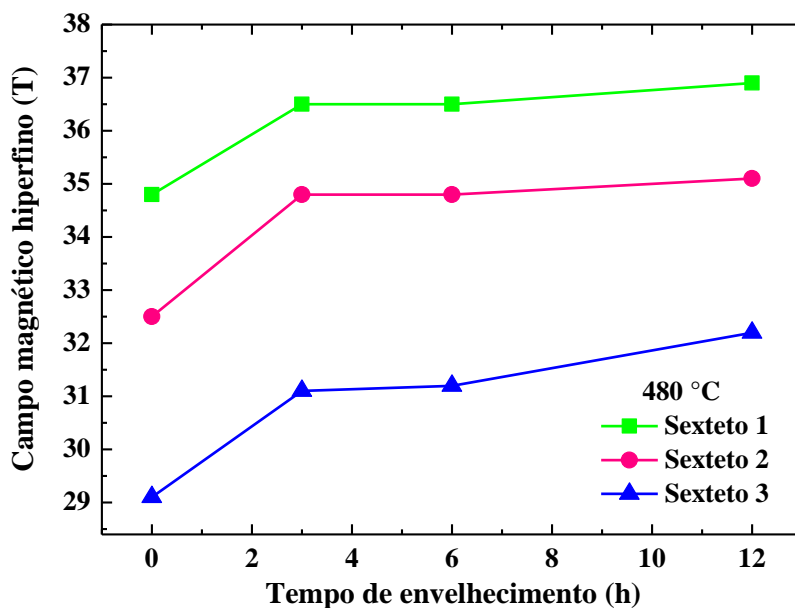


Figura 56 Campos magnéticos hiperfinos, para o aço Maraging-350 envelhecido a 480 °C, em função do tempo de envelhecimento.

A figura 57 mostra a variação da área subspectral dos quatro sítios considerados com o tempo de envelhecimento do aço Maraging-350 (envelhecido a 480 °C). Pode-se observar um aumento da área do singleto menor e do sexteto 2 (maior) com o tempo de tratamento térmico. Este último pode estar relacionado com o aumento de átomos de ferro no sexteto 2 [31]. O sexteto 1 diminui sua área com o aumento do tempo de tratamento térmico e o sexteto 3 diminui consideravelmente sua intensidade até 6 horas de tratamento.

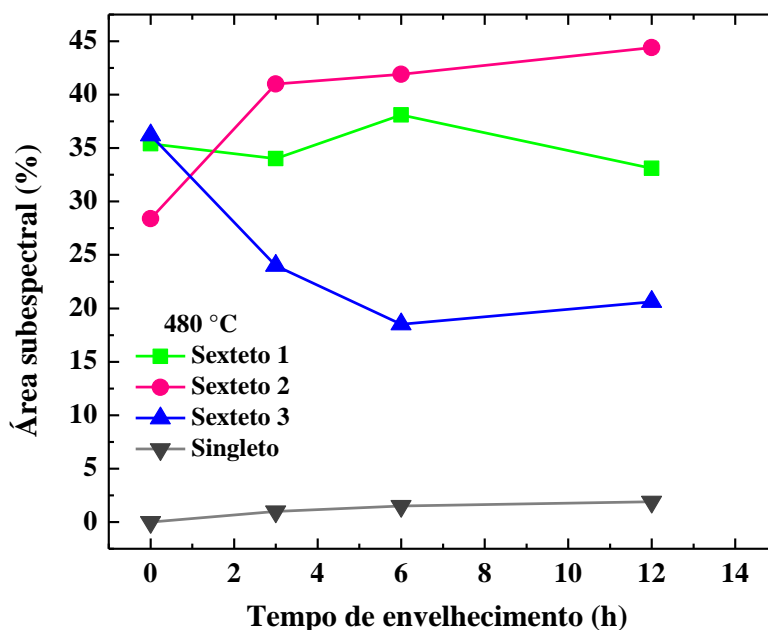


Figura 57 Áreas subspectrais dos quatro sítios considerados para o aço Maraging-350 envelhecido a 480 °C, em função do tempo de envelhecimento.

A figura 58 mostra os espectros Mössbauer das amostras de aço Maraging-350 envelhecidas a 580 °C, durante 3, 6 e 12 horas. Nestas condições de envelhecimento os ajustes também foram realizados com três sextetos que, igualmente, correspondem a fração magnética da amostra, e um singletto para a respectiva fração paramagnética. De acordo com o gráfico da figura 59, os sextetos 1 e 2 depois de um salto inicial de $\sim 2 - 2,5$ T, não sofrem variações significativas com o tempo de envelhecimento, mas o campo magnético hiperfino do sexteto 3 diminui após 6 horas de tratamento térmico.

Observando os dados da tabela 12 e a figura 60, também se pode verificar que, com o passar do tempo a área subspectral, tanto do singletto quanto do sexteto 2, aumentam. Diferentemente, a área do sexteto 1 mantém-se aproximadamente constante e a do sexteto 3 diminui com o tempo de tratamento.

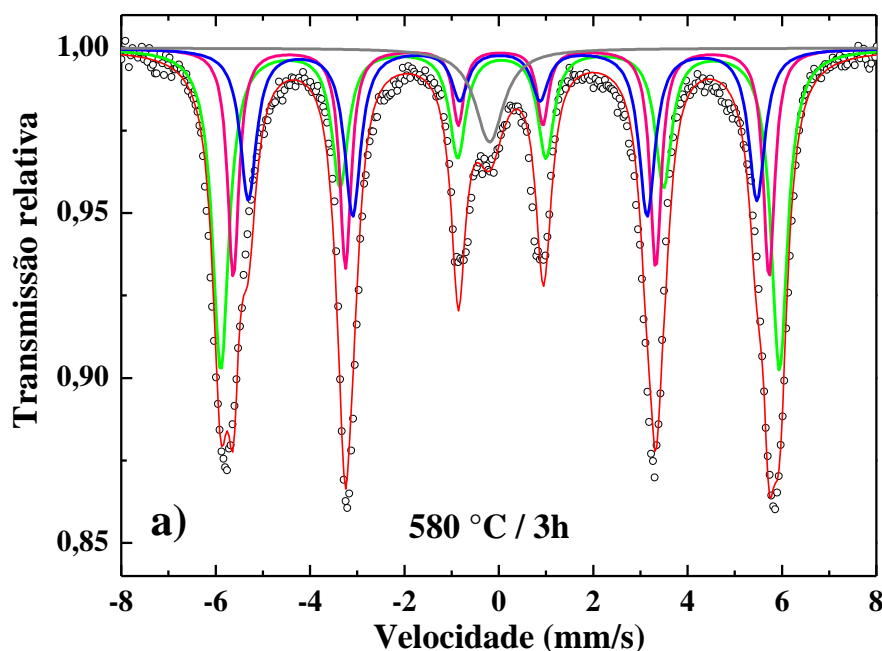


Figura 58 Espectros Mössbauer do aço Maraging-350 tratados a 580 °C nos tempos (a) 3h, (b) 6h e (c) 12h.

Figura 58– continuação

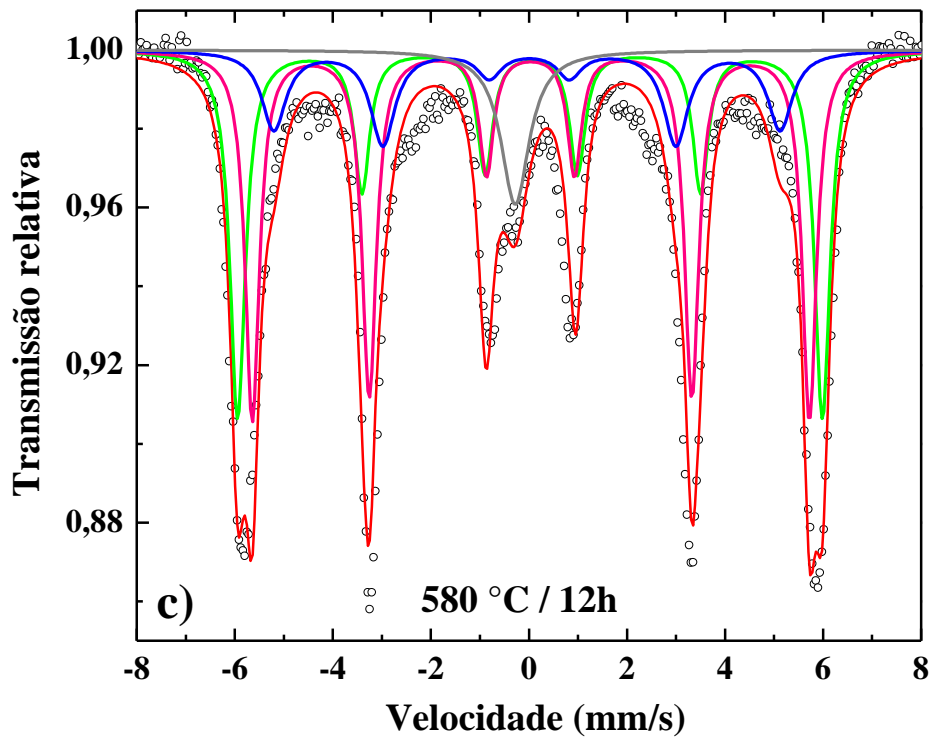
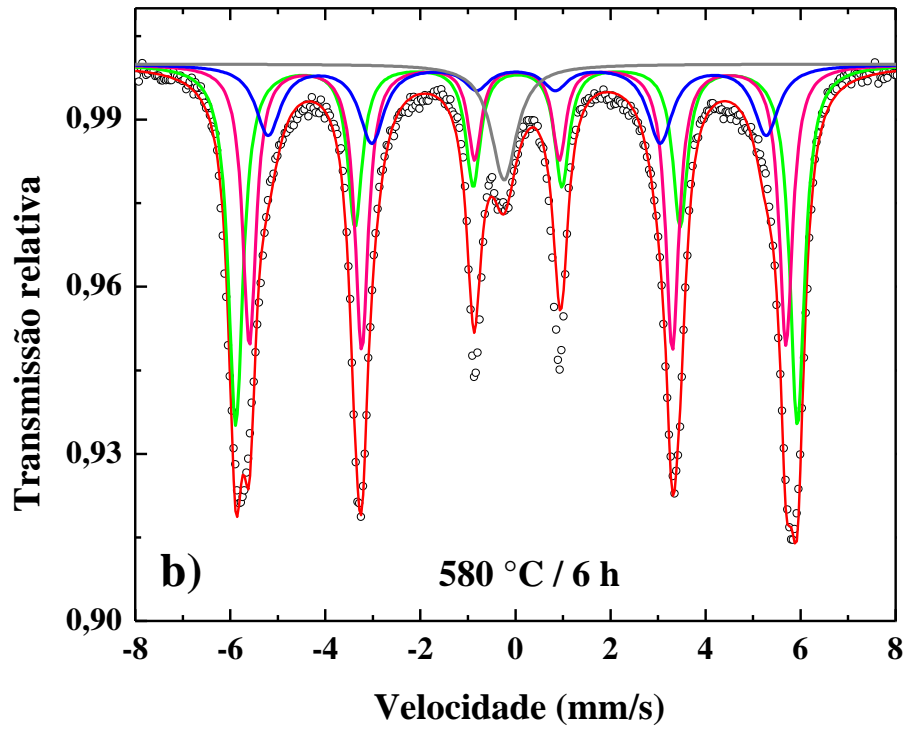


Tabela 12 Parâmetros hiperfinos para as amostras de Maraging-350 tratadas na condição 580 °C por 3, 6 e 12 horas.

Amostra	Sítios	B _{hf} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A ₂₃	Área (%)
580 °C / 3h	Sexteto 01	36,7 (1)	0,05 (1)	-0,04 (1)	0,42 (1)	1,3 (1)	41,8
	Sexteto 02	35,2 (1)	0,04 (1)	0,01 (2)	0,28 (1)	2,9 (1)	25,7
	Sexteto 03	33,4 (1)	0,05 (1)	0,05 (1)	0,41 (1)	3,3*	26,5
	Singlete 01	-	-0,19 (1)	-	0,72 (2)	-	6,0
580 °C / 6h	Sexteto 01	36,6 (1)	0,03 (1)	-0,02 (1)	0,37 (1)	1,3 (1)	39,4
	Sexteto 02	35,0 (1)	0,04 (1)	0,01 (1)	0,34 (1)	3,0 (1)	36,6
	Sexteto 03	32,5 (1)	0,02 (1)	0,03 (1)	0,63*	3,3 (1)	17,7
	Singlete 01	-	-0,24 (1)	-	0,65*	-	6,3
580 °C / 12h	Sexteto 01	36,9 (1)	0,03 (1)	-0,03 (1)	0,38 (1)	1,1 (1)	34,0
	Sexteto 02	35,2 (1)	0,04 (1)	0,01 (1)	0,35 (1)	2,8 (1)	41,6
	Sexteto 03	32,0 (1)	-0,02 (1)	-0,05 (1)	0,60*	3,6*	16,8
	Singlete 01	-	-0,28 (1)	-	0,70*	-	7,6

*Estes parâmetros foram fixados no ajuste.

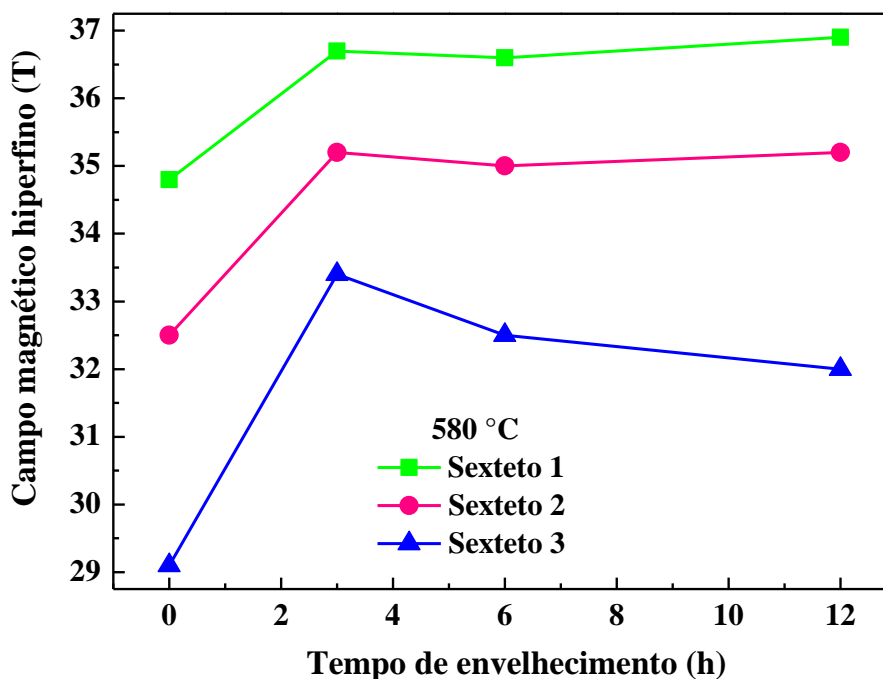


Figura 59 Campos magnéticos hiperfinos do aço Maraging-350 envelhecido a 580 °C em função do tempo de envelhecimento.

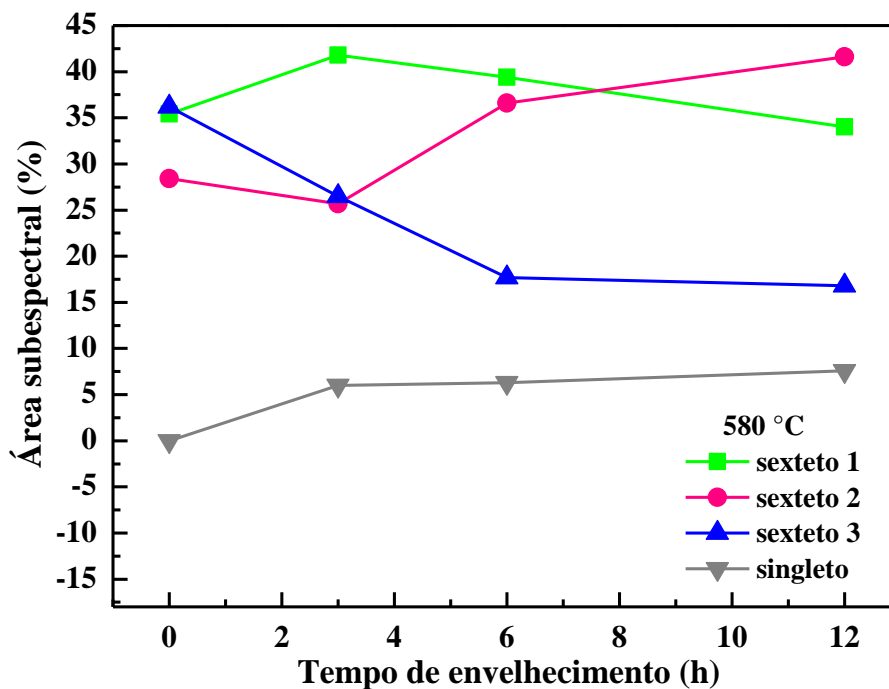


Figura 60 Áreas subspectrais dos quatro sítios considerados para o aço Maraging-350 envelhecido a 580 °C com o tempo de envelhecimento.

A figura 61 apresenta os espectros Mössbauer das amostras de aço Maraging-350 envelhecidas a 650 °C durante 3, 6 e 12 horas. A tabela 13 exhibe os parâmetros hiperfinos destas amostras.

Na figura 62 pode-se observar, como antes, que os campos magnéticos hiperfinos aumentam rapidamente com 3 horas de tratamento térmico, mas não mostram mudanças significativas.

A figura 63 apresenta o comportamento das áreas subspectrais dos sítios magnéticos considerados, em função do tempo de envelhecimento. Observa-se que a área do singleto cresce às expensas dos 3 sextetos.

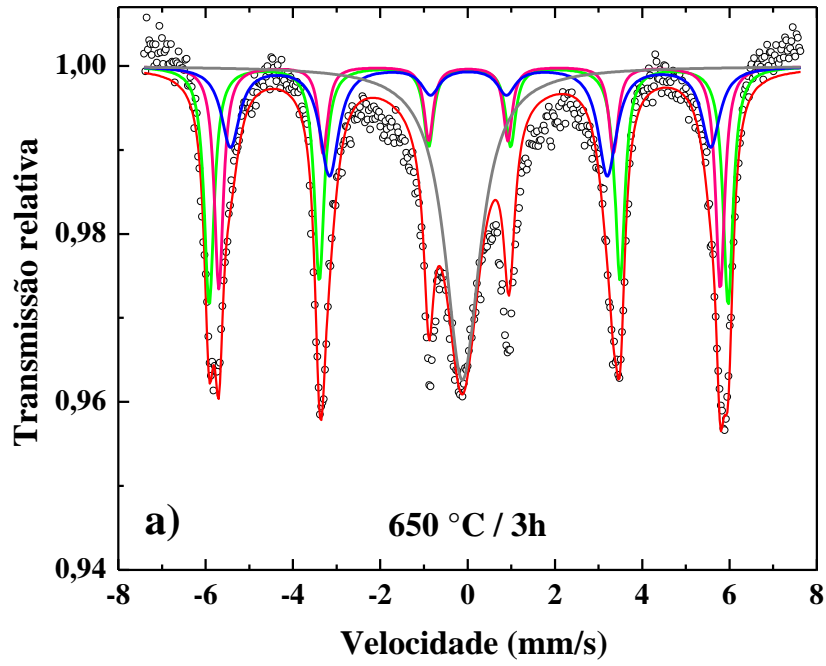


Figura 61 Espectros Mössbauer do aço Maraging-350 tratados a 650 °C nos tempos (a) 3h, (b) 6h e (c) 12h.

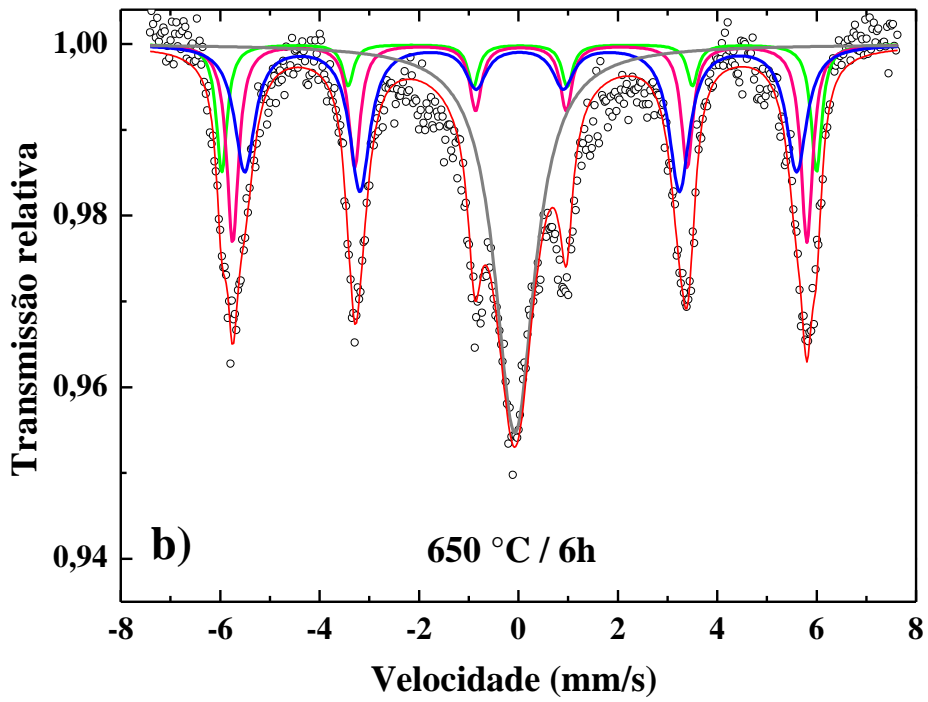


Figura 61 – continuação.

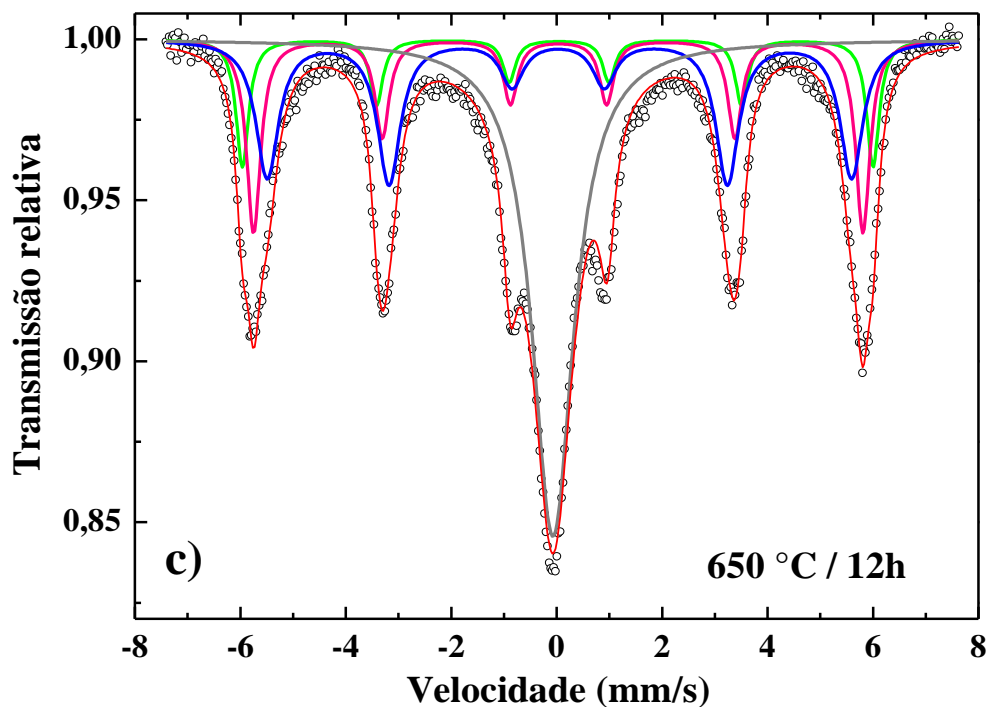


Tabela 13 Parâmetros hiperfinos das amostras de aço Maraging-350 tratadas a 650 °C por 3, 6 e 12 horas.

Amostra	Sítios	B _{hr} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A ₂₃	Área (%)
650 °C / 3h	Sexteto 01	36,9 (1)	0,04 (1)	-0,02 (1)	0,27 (1)	2,7 (1)	29,1
	Sexteto 02	35,6 (1)	0,03 (1)	0,03 (1)	0,25 (1)	1,2 (1)	19,1
	Sexteto 03	34,1 (1)	0,04 (1)	0,05 (1)	0,51 (1)	4,07*	21,7
	Singleto 01	-	-0,12 (1)	-	0,97*	-	30,1
650 °C / 6h	Sexteto 01	37,2 (1)	0,02 (1)	-0,02 (2)	0,26*	1,0 (2)	10,9
	Sexteto 02	35,9 (1)	0,04 (1)	-0,02 (1)	0,28 (2)	1,8 (3)	21,7
	Sexteto 03	34,5 (2)	0,04 (1)	0,02 (1)	0,49 (6)	3,4 (2)	30,4
	Singleto 01	-	-0,07 (1)	-	0,97*	-	37,0
650 °C / 12h	Sexteto 01	37,1 (1)	0,03 (1)	-0,03 (1)	0,29 (2)	1,6 (1)	11,5
	Sexteto 02	35,8 (1)	0,03 (1)	0,00 (1)	0,32 (2)	1,5 (1)	19,5
	Sexteto 03	34,4 (1)	0,04 (1)	0,02 (1)	0,52 (1)	3,1 (1)	28,8
	Singleto 01	-	-0,07 (1)	-	0,96 (1)	-	40,2

*Parâmetros fixados no ajuste.

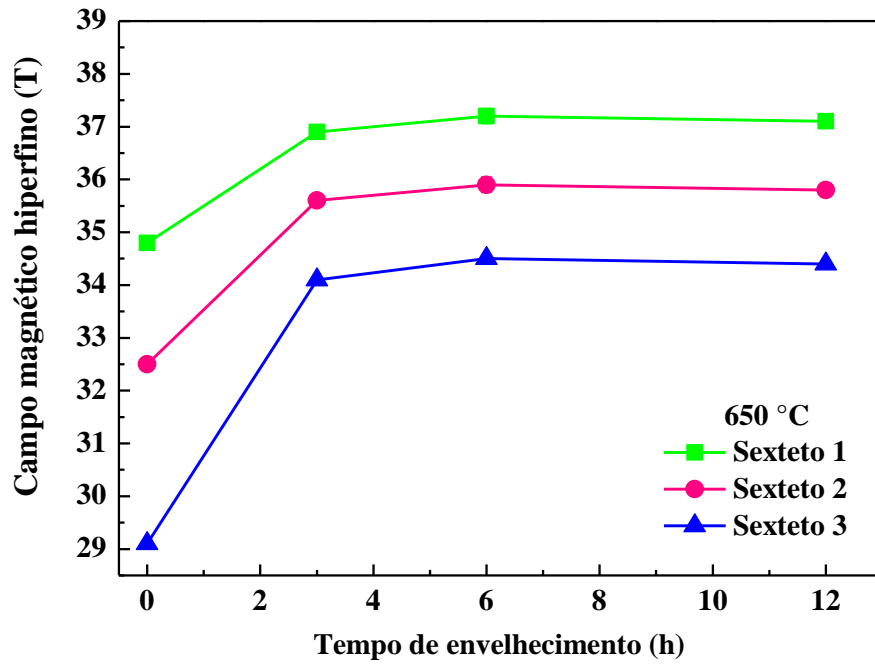


Figura 62 Campos magnéticos hiperfinos do aço Maraging-350 envelhecido a 650 °C em função do tempo de envelhecimento.

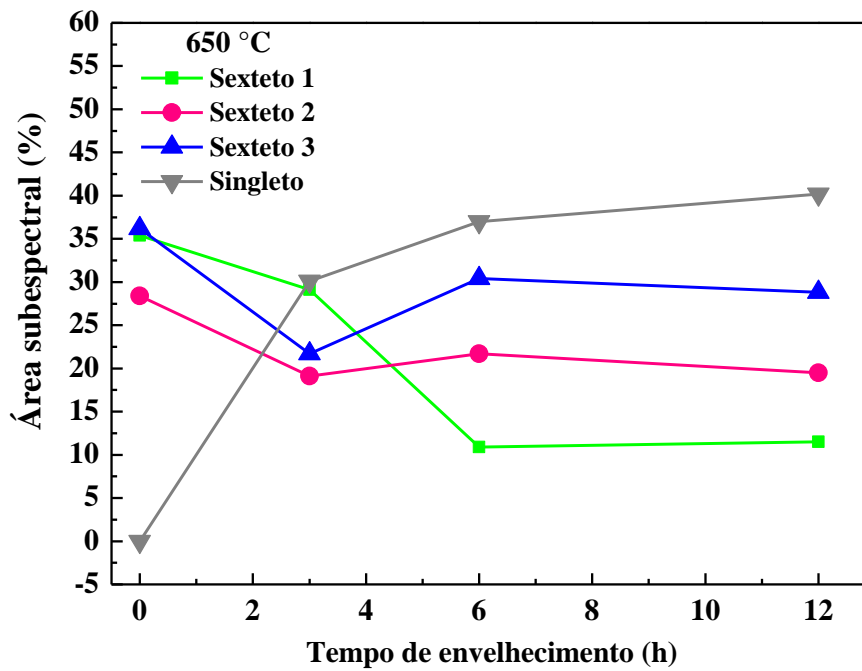


Figura 63 Áreas subspectrais do aço Maraging-350 envelhecido a 650 °C em função do tempo de envelhecimento.

Com base nos resultados dos parâmetros hiperfinos, pode-se observar que as amostras, nas condições 480 °C, 580 °C e 650 °C nos tempos 3, 6 e 12 horas, apresentam deslocamento isomérico próximo de 0,05 mm/s para a fase magnética. Já para a fase paramagnética os valores do deslocamento isomérico variam entre -0,26 mm/s e -0,07 mm/s. Estes valores são bem próximos dos encontrados por X. D. Li *et al.* [31] e Z. D. Yin *et al.* [32] para o deslocamento isomérico dos sextetos 1 e 2 (fase ferromagnética) e para o singlete (fase paramagnética).

4.2.2 Liga FNCTM

Os ajustes dos espectros Mössbauer da liga FNCTM seguiram a mesma metodologia usada para o aço Maraging-350.

- **Amostras: como-fundida e solubilizada**

A figura 64 apresenta o espectro Mössbauer da amostra como-fundida da liga FNCTM. A tabela 14 mostra os parâmetros hiperfinos e as áreas subspectrais obtidos no ajuste.

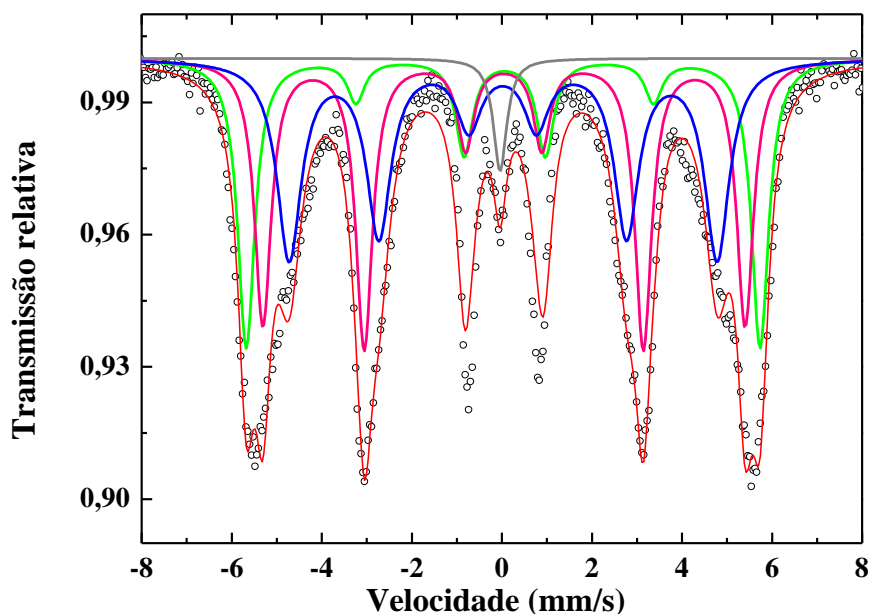


Figura 64 Espectro Mössbauer da liga FNCTM como-fundida.

A figura 65 apresenta o espectro Mössbauer da liga solubilizada a 900 °C durante 40 minutos (espessura 70 micra). Após a caracterização, a mesma amostra foi afinada até 40 micra, e, novamente, submetida a uma medida espectroscópica (ver figura 66). Os

resultados também são mostrados na tabela 14. Assim como, o Maraging-350, submetido ao mesmo procedimento, os parâmetros hiperfinos não variaram significativamente, a não ser pela largura de linha à meia altura (Γ).

A área subspectral do singlete da amostra como-fundida aumenta com o tratamento térmico de solubilização a 900 °C (durante 40 minutos). Lembre-se que através da técnica de difratometria de raios X não foi possível identificar a fase austenita e/ou a de compostos intermetálicos na amostra como-fundida. Porém (como já mencionado), provavelmente é devido à fração volumétrica da respectiva fase γ (e/ou a de compostos intermetálicos) serem menores que 2% ou os grãos serem muito finos. Já para a amostra solubilizada, nos difratogramas foram identificados picos da fase austenita. De qualquer forma, nas duas situações descritas, entendemos que o singlete nos espectros Mössbauer é reflexo da presença de austenita retida.

A figura 67 mostra o espectro Mössbauer da liga solubilizada a 820 °C por 1 hora. Como pode ser observado, não há evidências de outras fases além da martensita contendo ferro, assim como o respectivo difratograma (figura 44). Na tabela 14, os valores dos parâmetros hiperfinos e das áreas subspectrais podem ser observados.

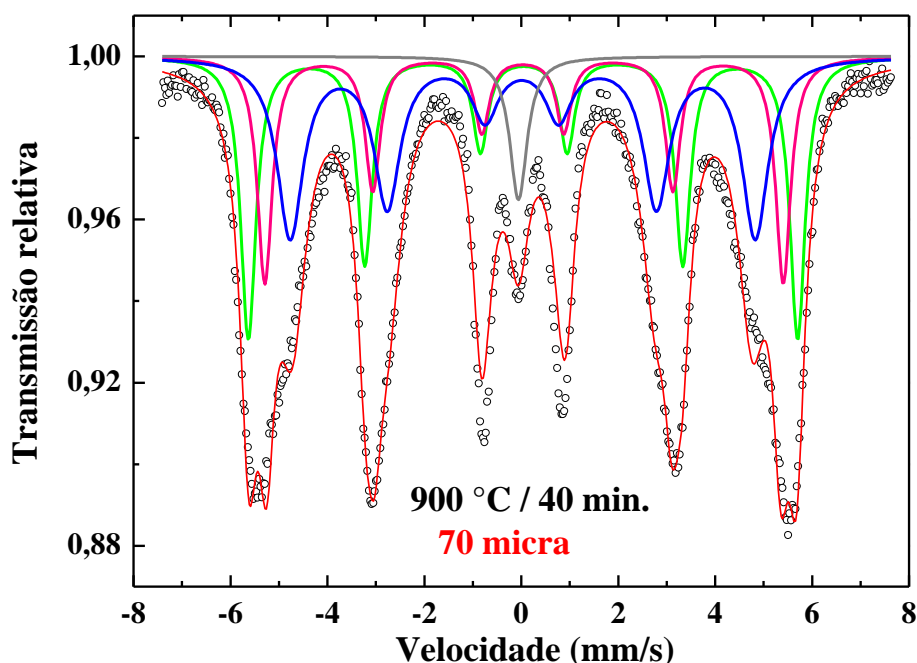


Figura 65 Espectro Mössbauer da liga FNCTM solubilizada a 900 °C, durante 40 minutos (espessura 70 micra).

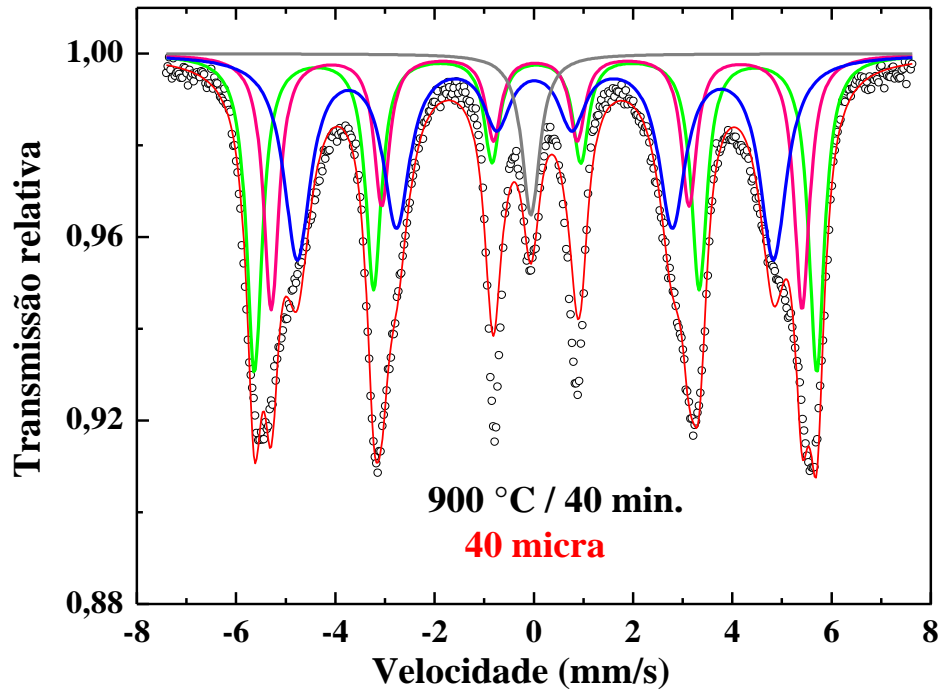


Figura 66 Espectro Mössbauer da liga FNCTM tratada a 900 °C, durante 40 minutos (espessura 40 micra).

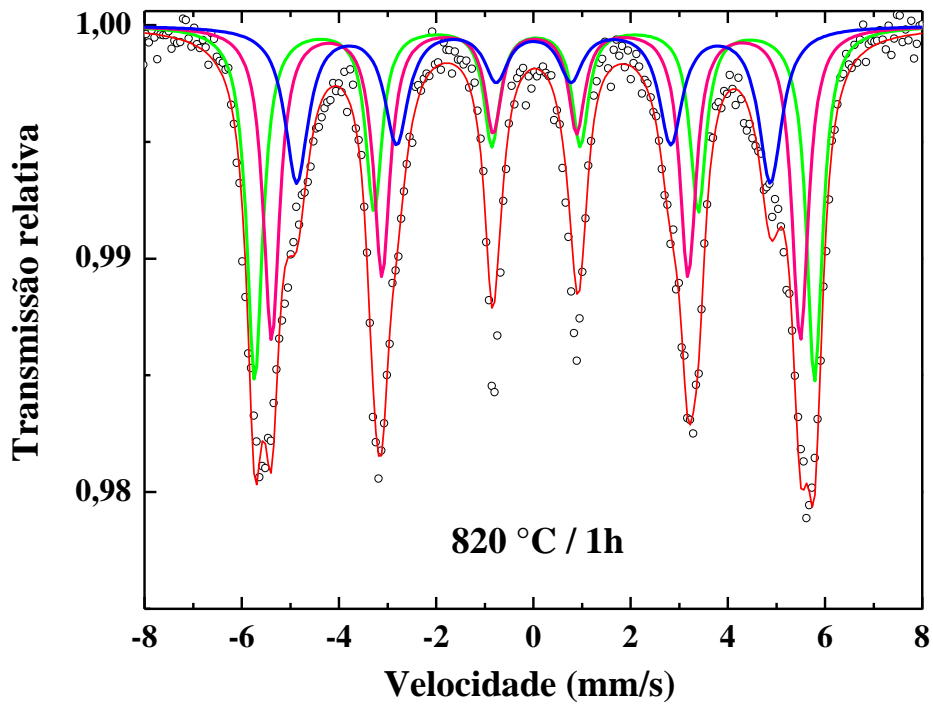


Figura 67 Espectro Mössbauer da liga FNCTM tratada a 820 °C, durante 1 hora.

Tabela 14 Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais da liga FNCTM como-fundida e tratadas a 900 °C (durante 40 minutos) com espessuras de **70 micra** e **40 micra** e a 820 °C (durante 1 hora).

Amostra	Sítios	B _{hf} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A ₂₃	Área (%)
Como-fundida	Sexteto 01	35,4 (1)	0,05 (1)	-0,03 (1)	0,47 (1)	1,0 (1)	24,7
	Sexteto 02	33,2 (1)	0,04 (1)	0,01 (1)	0,44 (2)	3,3 (1)	36,4
	Sexteto 03	29,5 (1)	0,02 (1)	0,01 (1)	0,66 (1)	2,6 (1)	36,3
	Singleteo 01	-	-0,04 (1)	-	0,36 (1)	-	2,6
900 °C / 40 min. 70 micra	Sexteto 01	35,0 (1)	0,04 (1)	-0,02 (1)	0,44 (1)	1,7 (1)	30,5
	Sexteto 02	32,8 (1)	0,04 (1)	0,01 (1)	0,44 (1)	2,2 (1)	27,5
	Sexteto 03	29,4 (1)	0,01 (1)	0,01 (1)	0,68 (1)	2,4 (1)	37,0
	Singleteo 01	-	-0,06 (1)	-	0,57 (1)	-	5,0
900 °C / 40 min. 40 micra	Sexteto 01	35,2 (1)	0,04 (1)	-0,02 (1)	0,37 (1)	2,2 (1)	32,0
	Sexteto 02	33,2 (1)	0,04 (1)	0,02 (1)	0,36 (1)	1,8 (1)	24,4
	Sexteto 03	29,8 (1)	0,02 (1)	0,02 (1)	0,66 (1)	2,5 (1)	38,8
	Singleteo 01	-	-0,06 (1)	-	0,43 (1)	-	4,8
820 °C / 1h	Sexteto 01	35,7 (1)	0,04 (1)	-0,03 (1)	0,40	1,5 (1)	36,4
	Sexteto 02	33,7 (1)	0,04 (1)	0,02 (1)	0,41	2,4 (1)	37,7
	Sexteto 03	30,2 (1)	0,00 (1)	0,00 (1)	0,58	2,2 (1)	25,9

- *Amostras envelhecidas*

A figura 68 exibe o espectro Mössbauer da liga FNCTM solubilizada e tratada a 480 °C durante 6 horas. Em comparação com espectro Mössbauer do aço Maraging-350 tratado na mesma condição, observa-se um aumento da área subspectral do singleteo (i.e., de 1,5% - aço Maraging-350 - para 2,4% - liga FNCTM), no difratograma desta amostra (liga FNCTM tratada a 480 °C por 6 horas) isto é consistente, pois observou-se picos referentes à austenita (ver figura 45), diferentemente do difratograma do aço Maraging-350 (480 °C / 6 horas) onde foram detectados somente os picos da fase martensítica.

Segundo a figura 69, pode-se perceber um aumento da área subspectral da fração paramagnética com o aumento da temperatura de envelhecimento, porém não houve grandes variações nos campos magnéticos hiperfinos dos sextetos 1, 2 e 3 com este aumento na temperatura.

A figura 70 apresenta o espectro Mössbauer da liga FNCTM tratada a 650 °C durante 6 horas. Não há variações significativas dos parâmetros hiperfinos com o aumento da temperatura, quanto as áreas subspectrais, os sextetos 1 e 3 diminuem, com relação às demais áreas das amostras envelhecidas, enquanto que as áreas, do sexteto 2 e do singlete, aumentam significativamente. Em comparação com os valores obtidos para o aço Maraging-350, há diferença nas larguras de linha à meia altura e nas áreas subspectrais dos sítios considerados.

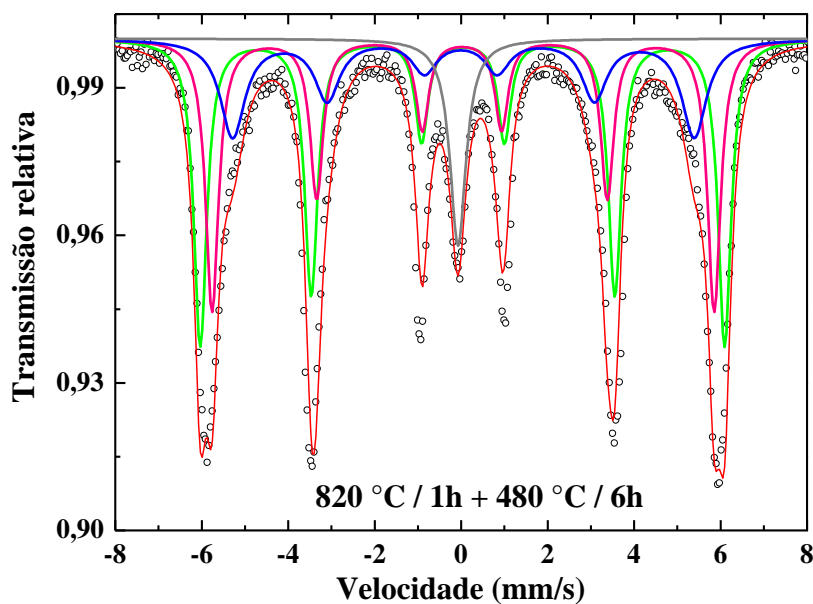


Figura 68 Espectro Mössbauer da liga FNCTM envelhecida a 480 °C, durante 6 horas.

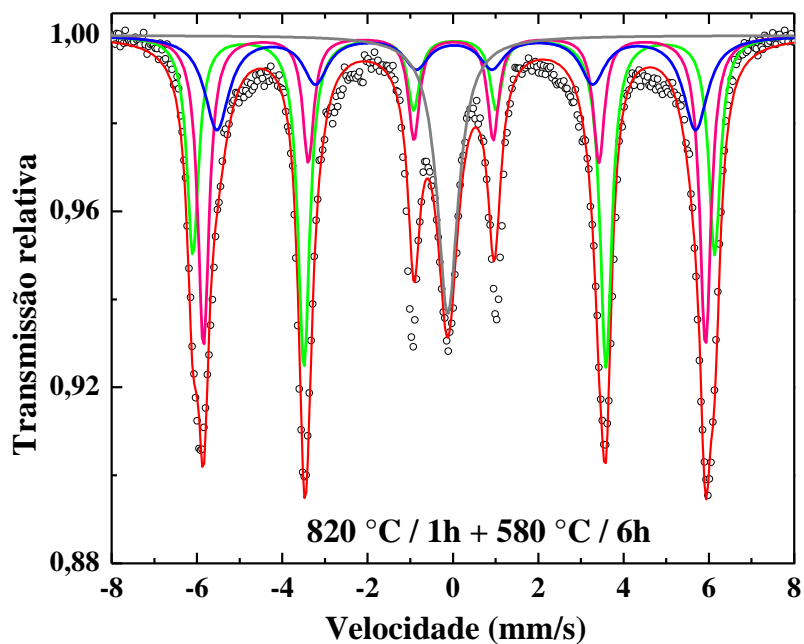


Figura 69 Espectro Mössbauer da liga FNCTM envelhecida a 580 °C, durante 6 horas.

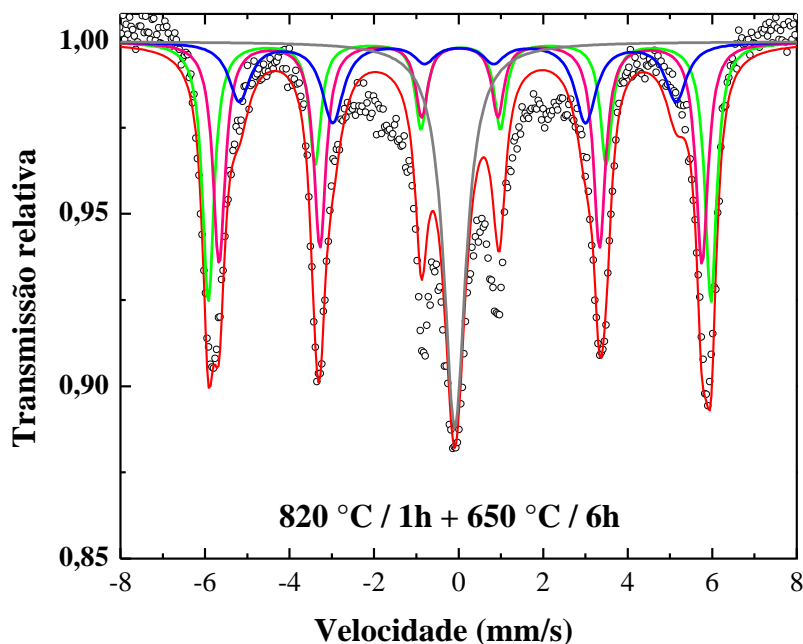


Figura 70 Espectro Mössbauer da liga FNCTM envelhecida a 650 °C, durante 6 horas.

Tabela 15 Parâmetros hiperfinos e área subspectrais para a liga FNCTM tratada a 480 °C, 580 °C e 650 °C, durante 6 horas.

Amostra	Sítios	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A_{23}	Área (%)
480 °C/ 6h	Sexteto 01	37,6 (1)	0,04 (1)	-0,01 (1)	0,36 (1)	2,5*	39,5
	Sexteto 02	36,0 (1)	0,03 (1)	0,02 (1)	0,36 (1)	1,8 (1)	31,2
	Sexteto 03	33,2 (1)	0,02 (1)	0,06 (1)	0,69*	1,9 (1)	21,7
	Singleto	-	-0,07 (1)	-	0,45 (1)	-	7,6
580 °C/ 6h	Sexteto 01	37,9 (1)	0,03 (1)	-0,03 (1)	0,33 (1)	4,5 (1)	35,8
	Sexteto 02	36,5 (1)	0,03 (1)	0,02 (1)	0,32 (1)	1,2*	29,4
	Sexteto 03	34,8 (1)	0,05 (1)	0,05 (1)	0,69*	1,5 (1)	20,5
	Singleto	-	-0,12 (1)	-	0,59 (1)	-	14,3
650 °C/ 6h	Sexteto 01	36,9 (1)	0,04 (1)	-0,03 (1)	0,33 (1)	1,4 (1)	28,6
	Sexteto 02	35,4 (1)	0,04 (1)	0,02 (1)	0,35 (1)	2,8 (1)	31,8
	Sexteto 03	32,0 (1)	0,00 (1)	-0,03 (2)	0,60*	4,0 (2)	17,6
	Singleto	-	-0,09 (1)	-	0,62*	-	22,0

* Parâmetros fixados no ajuste.

• *Resumo comparativo sobre a espectroscopia Mössbauer em aços Maraging-350 e nas ligas FNCTM*

1. Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos para amostras do aço Maraging-350 e da liga FNCTM são bastante próximos e variam similarmente com as diferentes condições de tratamento térmico.
2. Para ambas as amostras, nos sextetos 1 e 2 ocorre aumento nos valores dos campos magnéticos hiperfinos nas primeiras 3 horas de envelhecimento, mantendo-se aproximadamente constantes até 12 horas de tratamento. Na amostra da marinha – i.e. 650°C - o campo magnético hiperfino do sexteto 3 diminui após 3 horas de tratamento térmico.
3. O crescimento do campo magnético hiperfino pode ser atribuído a um aumento dos átomos de Ni e/ou Co como primeiros vizinhos dos átomos de ferro, em função da reversão de austenita.

CAPÍTULO 5 – Conclusões

- O aço Maraging-350 como-recebido é monofásico e martensítico.
- A liga FNCTM como-fundida é constituída por martensita (fase majoritária) e austenita (fase minoritária).
- A liga FNCTM solubilizada (i.e., tratada termicamente a 820 °C durante 1 hora e resfriada a temperatura ambiente) estabilizou monofasicamente na fase martensita.
- O parâmetro da rede da martensita diminui com o aumento da temperatura e do tempo de envelhecimento para o aço Maraging-350 e para a liga FNCTM.
- Os campos magnéticos hiperfinos obtidos para o aço Maraging-350 e para a liga FNCTM, em geral, aumentam com o tempo e a temperatura de envelhecimento.
- O envelhecimento do aço Maraging-350 e da liga FNCTM nas condições aplicadas favoreceram o surgimento de austenita revertida, formada a partir da matriz martensítica.
- A fração de austenita revertida por efeito do envelhecimento no aço Maraging-350 e na liga FNCTM aumenta com o tempo e a temperatura de tratamento.
- A liga FNCTM é um aço maraging-350.

Referências

1. CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª, 2000.
2. CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7ª. ed.: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, 2002.
3. DECKER, R. F. Notes on the Development of Maraging Steels. In: ADAIR, A. M.; BAILEY, J. A. E. A. **Source Book on Maraging Steels**. [S.l.]: American Society for Metals, 1979. p. xi-xv.
4. MAGNÉE A., D. J. M. . D. J. . C. D. . H. L. . **Cobalt Containing High-Strength Steels**. Bruxelles : Centre D’information du Cobalt, 1974. 128 p.
5. UNITED States Nuclear Regulatory Commission (NRC). Export and import of nuclear equipment and material., 20 Agosto 2014. Disponível em: <<http://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/cfr/part110/full-text.html>>.
6. MARINHA do Brasil. **Programa Nuclear da Marinha**. Disponível em: <<https://www.marinha.mil.br/programa-nuclear-da-marinha>>. Acesso em: 24 fev. 2015.
7. CIVIL, P. D. R.-. LEI Nº 4.118, 1962. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L4118.htm>. Acesso em: 24 fev. 2015.
8. SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K. Heat Treating of Maraging Steels. In: MENEZES, R. N., et al. **ASM Handbook: Heat Treating**. [S.l.]: [s.n.], v. IV, 1991. p. 528-548.
9. FLOREEN, S. The physical metallurgy of maraging steel. **Metallurgical Reviews**, p. 115-128, 1968.
10. CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2ª. ed. [S.l.]: [s.n.], 2009.
11. BIEBER, C. G. Progress with 25% Nickel Steels for High-Strength Applications. In: DECKER, R. F. **Source book on maraging steels**. [S.l.]: American Society for Metals, 1979. p. 378-379.
12. DECKER, R. F.; EASH, J. T.; GOLDMAN, A. J. 18% Nickel Maraging Steel. In: _____ **Source book on maraging steels**. [S.l.]: [s.n.], 1979. p. 1-19.
13. FLOREEN, S.; G., R. S. Some observations strength and toughness of maraging steels. In: _____ **Source book on maraging steels**. [S.l.]: [s.n.], 1979. p. 327-336.
14. PADIAL, A. G. F. Transformações de fase e propriedades mecânicas de um aço maraging sem cobalto, São Paulo, 1994.

15. LLEWEUYN, D. T.; HUDD, C. **Steels: Metallurgy & Applications**. 3^a. ed. [S.l.]: [s.n.], 1998.
16. SWARTZENDRUBER, L. J.; ITKIN, V. P.; ALCOCK, C. B. The Fe-Ni (Iron-Nickel) System. **Journal of Phase Equilibria**, v. 12, p. 288-312, 1991.
17. ALLOY Phase Diagrams. [S.l.]: ASM International, v. III, 1992. 1-1741 p.
18. MEI, P. R.; COSTA E SILVA, A. L. D. **Aços e ligas especiais**. 2^a. ed. Sumaré, SP: Eletrometal S.A. Metais Especiais, 1988.
19. PARDAL, J. M. **Aço Maraging classe 300: Propriedades mecânicas e magnéticas em diversas condições de tratamento térmico**. São Paulo: Ed gard Boucher, 2012.
20. HABIBY, F.; SIDDIQUI, T. N.; HUSSAIN, H.; UL HAQ, A.; KHAN, A. Q. Lattice changes in the martensitic phase due to ageing in 18 wt% nickel maraging steel grade 350. **Journal of Materials Science**, 31, 1996. 305-309.
21. GUO, Z.; LI, D.; SHA, W. Quantification of precipitate fraction in maraging steels by X-ray diffraction analysis. **Materials Science and Technology**, v. 20, January 2004.
22. TEWARI, R.; MAZUMDER, S.; BATRA, I. S.; DEY, G. K. Precipitation in 18Wt% Ni Maraging Steel of Grade 350. **Acta Mater.** **48 (2000)**, 2000. 1187-1200.
23. VISWANATHAN, U. K.; DEY, G. K.; ASUNDI, M. K. Precipitation Hardening in 350 Grade Maraging Steel. **Metallurgical Transactions**, 24A. 2429-2442.
24. LECOMTE, J. B.; SERVENT, C.; CIZERON, G. A. Comparison of the Structural Evolution Occurring During Anisothermal or Isothermal Treatments in the Case of Nickel and Manganese Type Maraging Alloys. **Journal of Material Science**, 20, 1985. 3339-3352.
25. VISWANATHAN, U. K.; KISHORE, R.; ASUNDI, M. K. Effect of thermal cycling on the Mechanical properties of 350-Grade Maraging steel. **Metallurgical and Materials Transactions**, 27A, 1996. 757-761.
26. VISWANATHAN, U. K.; DEY, G. K.; SETHUMADHAVAN, V. Effects of austenite reversion during overageing on the mechanical properties of 18 Ni (350) maraging steel. **Materials Science and Engineering**, A 398, 2005. 367-372.
27. XIAODONG, L.; ZHONGDA, Y. Reverted austenite during aging in 18Ni(350) maraging steel. **Materials Letters**, 24, 1995. 239-242.
28. 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**, v. 43, p. 631-638, 1994.

29. PADIAL, A. G. F. **CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO AÇO MARAGING DE GRAU 400 DE RESISTÊNCIA MECÂNICA ULTRA-ELEVADA**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, p. 89. 2002.
30. MARCUS, H.; H., L. S.; E., M. F. A study of precipitation in stainless and maraging steels using the Mössbauer effect. In: F., D. **Source book on maraging steels**. [S.l.]: [s.n.], 1979. p. 339-349.
31. LI, X. D.; YIN, Z. D.; LI, H. B.; LEI, T. C.; LIU, M. L.; LIU, X. W.; JIN, M. Z.. Mössbauer study of the early stages of aging in 18Ni(350) maraging steel. **Materials Chemistry and Physics**, 1993. 277-280.
32. 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. **Journal of Materials Science Letters**, 1993. 179-181.
33. LI, X.; YIN, Z.; LI, H. Mössbauer study of the 430 °C decomposition of 18Ni(350) maraging steel. **Journal of Materials Science Letters**, 1996. 314-316.
34. LI, X. D. ; YIN, Z. Mössbauer study of the aging behavior of 18Ni(350) maraging steel. **Materials Letters**, Julho 1995. 235-238.
35. 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. **Materials Science and Engineering**, 1996. 182-185.
36. FAROOQ, M.; HAQ, A. U.; HASHMI, F. H.; KHAN, A. Q. Microscopic Determination of Austenite in 18% Ni Maraging Steel. **METALLOGRAPHY**, v. 20, p. 377-383, 1987.
37. VINCZET, I.; CAMPBELL,. Mossbauer measurements in iron based alloys with transition metals. **J. Phys. F: Metal Phys.**, v. III, March 1973.
38. JOHNSON, C. E.; RIDOUT, M. S.; CRANSHAW, T. E. The Mössbauer Effects in Iron Alloys. **Proc. Phys. Soc.**, v. 81, 1963.
39. 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. **Journal of Alloys and Compounds**, 2005. 109-113.
40. DA SILVA, M. **ANÁLISE DE TEXTURA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS EM AÇOS MARAGING 300 E 350 EM VÁRIAS CONDIÇÕES DE TRATAMENTO**. Ceará, p. 86. 2005.