

Ingl.
Nov. 95

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Claudio José
da Rocha E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 29/09/95.


ORIENTADOR

Efeito do Tratamento Termomecânico na
Microsegregação de um Aço Maraging
grau 1900MPa

Autor : Cláudio José da Rocha

Orientadora: Ana Maria Martinez Nazar

09/95

Impel
Nov. 95

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

^{nt}Efeito do Tratamento Termomecânico na
Microsegregação de um Aço Maraging
grau 1900MPa

Autor : ^{nt}Cláudio José da Rocha

Orientadora: ⁺Ana Maria Martinez Nazar

Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de Mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1995

S.P. - Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

R582e Rocha, Cláudio José da
Efeito do tratamento termomecânico na microsegregação
de um aço maraging grau 1900MPa /
Cláudio José da Rocha.--Campinas, SP: [s.n.], 1995.

Orientadora: Ana Maria Martinez Nazar.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Aço de alta resistência. 2.Aço - Tratamento térmico.
3.Aço - Metalografia. 4.Aço - Fundição. 5. Conformação
dos metais. I. Nazar, Ana Maria Martinez. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica.
III. Título.

** Martinez Nazar, Ana Maria.*

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

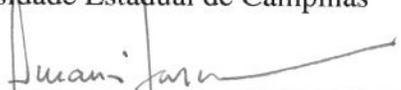
Dissertação de Mestrado

**Efeito do Tratamento Termomecânico na
Microsegregação do Aço Maraging
grau 1900MPa**

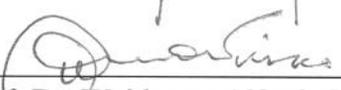
Autor : Cláudio José da Rocha
Orientadora: Ana Maria Martinez Nazar



Profa. Dra. Ana Maria Martinez Nazar, Presidente
FEM - Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Amauri Garcia
FEM - Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Waldemar Alfredo Monteiro
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Campinas, 29 de setembro de 1995

À minha grande amiga e esposa Mônica
que está sempre presente.

AGRADECIMENTOS

A pesquisa científica é sempre fruto de um trabalho coletivo. Portanto, agradeço a todos aqueles que me ajudaram, direta ou indiretamente, na realização desta dissertação.

Em particular à Profa. Dra. Ana Maria Martinez Nazar, minha orientadora, pelo estímulo, confiança e dedicação em todos os momentos da pesquisa e pela constante oportunidade de aprendizado.

Aos Professores Dr. Amauri Garcia, Dr. Jean-Jacques Ammann, Dr. Rubens Caram Júnior e Dr. Itamar Ferreira, do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, pelas críticas e sugestões, fundamentais ao encaminhamento deste trabalho.

Aos Doutores Francisco Ambrósio Filho, Luís Filipe Carvalho Pedroso de Lima, Rejane Aparecida Nogueira e Daniel Ting, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, e pelas importantes discussões e contribuições.

Ao engenheiro Renato Liberalli Camargo, da Fábrica de Serras Saturnino, e ao pesquisador Marcelo Gonçalves, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, pelo apoio na viabilização das etapas de laminação.

Ao físico Marco Ghungh Yamaue, às engenheiras Regina Calixto Gazire e Débora Pulino Sagradi, pela disposição e empenho no exame de algumas questões.

Ao Dr. Eider Simielli, cujo interesse e confiança me incentivaram a dar início a esta dissertação.

Às Indústrias Villares, pelo material cedido, sem o qual seria impossível a execução deste trabalho.

Aos amigos da Copesp, que me ajudaram nas diversas fases deste trabalho e aos colegas da Unicamp, pelo apoio e incentivo.

Acima da verdade estão os deuses.
A nossa ciência é uma falhada cópia
da certeza com que eles
sabem que há o Universo.

Fernando Pessoa
(Ricardo Reis)

ÍNDICE

Lista de Tabelas	
Lista de Figuras	
Resumo	
“Abstract”	
1.0 Introdução	01
1.1 Antecedentes.....	01
1.2 Objetivos	01
2.0 Revisão Bibliográfica	04
2.1 Os Aços Maraging.....	04
2.1.1 Desenvolvimento e Aplicações.....	04
2.1.2 Metalurgia Física e Tratamentos Térmicos.....	07
2.1.3 Propriedades Mecânicas.....	11
2.1.4 Efeito dos Elementos de Liga e Residuais	12
2.2 Processamento dos Aços Maraging.....	15
2.2.1 Fusão e Solidificação	15
2.2.2 Tratamento Térmico de Homogeneização	32
2.2.3 Conformação Mecânica.....	39
3.0 Materiais e Métodos.....	42
3.1 Materiais.....	42
3.2 Análise Química	43
3.3 Análise Microestrutural.....	43
3.3.1 Microscopia Ótica.....	43
3.3.2 Metalografia Quantitativa	44
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	45
3.3.4 Ensaios de Microdureza.....	45

3.4 Tratamentos Térmicos.....	45
3.5 Microsegregação.....	46
3.6 Conformação Mecânica.....	47
4.0 Resultados e Discussão.....	50
4.1 Caracterização Macro e Microestrutural do Lingote.....	50
4.1.1 Macrografia e Análise Química.....	50
4.1.2 Microestrutura do Lingote.....	53
4.1.3 Estrutura de Solidificação e Espaçamento Dendrítico.....	66
4.1.4 Sumário.....	72
4.2 Microsegregação no Lingote.....	73
4.2.1 Estrutura de Solidificação e Microsegregação.....	73
4.2.2 Determinação do Grau de Microsegregação.....	85
4.2.3 Sumário.....	89
4.3 Tratamento Térmico de Homogeneização.....	91
4.3.1 Introdução.....	91
4.3.2 Microestrutura.....	91
4.3.3 Grau de Microsegregação.....	101
4.3.4 Sumário.....	117
4.4 Conformação Mecânica.....	119
4.4.1 Introdução.....	119
4.4.2 Microestrutura.....	120
4.4.3 Grau de Microsegregação.....	123
4.4.4 Sumário.....	129
5.0 Conclusões.....	131
6.0 Referências Bibliográficas.....	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Faixas de composição química para a classe de aços Maraging-18%Ni ^[3]	05
Tabela 2.2 - Comparativo de características de fabricação entre aços de alta resistência ^[7]	06
Tabela 2.3 - Propriedades mecânicas dos aços Maraging-18%Ni, na condição solubilizada ^[3]	13
Tabela 2.4 - Propriedades mecânicas do aço Maraging-18%Ni, na condição envelhecida ^[3]	13
Tabela 2.5 - Valores de K_{IC} representativos de corridas comerciais de aço Maraging-18%Ni, no estado envelhecido ^[3]	13
Tabela 3.1 - Reagentes químicos utilizados para revelar a microestrutura do aço Maraging.....	44
Tabela 4.1 - Composições químicas das nove amostras retiradas do lingote de aço Maraging grau 1900 MPa. Porcentagem em peso.....	52
Tabela 4.2 - Comparação entre a composição média do lingote e os valores de composição nominal. Porcentagem em peso.....	52
Tabela 4.3 - Espaçamentos dendríticos primário(λ_1), secundário (λ_2) e terciário (λ_3) medidos no lingote. Medidas em micrometro.....	71
Tabela 4.4 - Médias dos teores dos elementos níquel, molibdênio e titânio nos eixos dendríticos primários (pontos de mínima) e espaços interdendríticos (pontos de máxima), para as quinze amostras analisadas. Porcentagens em peso.....	87
Tabela 4.5 - Valores dos índices de microsegregação do titânio, molibdênio e níquel para as quinze amostras retiradas do lingote e a média geral do lingote. Os valores entre parênteses correspondem aos erros relativos.....	88
Tabela 4.6 - Concentração dos elementos segregados obtidos nas microanálises de raios-X dos centros dendríticos (Mínima) e espaços interdendríticos (Máxima), e os respectivos índices de microsegregação. Resultados referentes a amostras retiradas da região C-C. Porcentagens em peso.	102

Tabela 4.7 -	Concentração dos elementos segregados obtidos nas microanálises de raios-X dos centros dendríticos (Mínima) e espaços interdendríticos (Máxima), e os respectivos índices de microsegregação. Resultados referentes a amostras retiradas da região C-P. Porcentagens em peso..	103
Tabela 4.8 -	Índices de microsegregação residual do titânio, molibdênio e níquel, calculados a partir dos resultados das microanálises de raios-X realizadas nas amostras retiradas da região C-P.....	104
Tabela 4.9 -	Índices de microsegregação residual do titânio, molibdênio e níquel, calculados a partir dos resultados das microanálises de raios-X realizadas nas amostras retiradas da região C-C.....	104
Tabela 4.10 -	Valores de concentração de soluto obtidos nas tiras laminadas a quente e a frio. Porcentagens em peso.....	126
Tabela 4.11 -	Valores dos índices de microsegregação obtidos nas tiras laminadas a quente e a frio.....	126
Tabela 4.12 -	Valores dos índices de microsegregação residual obtidos nas tiras laminadas a quente e a frio.....	126
Tabela 4.13 -	Comparação entre os índices de microsegregação residual da extremidade da tira laminada a quente relativa ao pé do lingote e os calculados a partir do modelo bidimensional.....	128

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Diagramas de fase do sistema Fe-Ni. (a) Diagrama de equilíbrio. (b) Diagrama metaestável ^[9]	08
Figura 2.2 -	Micrografia característica da microestrutura martensítica do aço Maraging 18%Ni, e um desenho esquemático indicando as subestruturas existentes no interior de um grão de austenita anterior ^[15]	09
Figura 2.3 -	Seqüência esquematizada dos eventos que caracterizam o processo de solidificação ^[20]	17
Figura 2.4-	Diagrama de fase hipotético para $k < 1$	18
Figura 2.5-	Super-resfriamento constitucional provocado pelo acúmulo de soluto à frente da interface sólido-líquido e pela diminuição do gradiente térmico ^[22]	19
Figura 2.6 -	Aspecto da morfologia de crescimento dendrítico unidirecional, com indicação dos espaçamentos dendríticos primário (λ_1), secundário (λ_2) e terciário (λ_3). As morfologias apresentadas no lado direito correspondem ao aspecto das seções transversais indicadas pelas letras maiúsculas ^[25]	21
Figura 2.7 -	Representação esquemática do crescimento dendrítico tipo barra e tipo placa proposta por Bower et.al., com indicação das ramificações e placas dendríticas secundárias (λ_2) e terciárias (λ_3) ^[27]	23
Figura 2.8 -	Indicação esquemática da influência do gradiente térmico (G) e da velocidade de solidificação (V) sobre a morfologia da interface S/L ^[24]	24
Figura 2.9 -	Desenho esquemático simplificado das principais partes do processo de refusão por eletroescória ^[42]	29
Figura 2.10 -	(a) Influência dos parâmetros de processo sobre a profundidade da poça de metal líquido e a orientação dos grãos colunares ^[42] . (b) Aspecto da macroestrutura de dois lingotes de 432mm, refundidos por eletroescória com taxas de fusão diferentes ^[46]	31
Figura 2.11 -	Perfil de distribuição da concentração de soluto em função da distância ^[24] , e a equação de Scheil que descreve aproximadamente tal distribuição no intervalo $n\lambda/2$ e $(n+1)\lambda/2$	34
Figura 2.12 -	Representação da morfologia dendrítica idealizada definida por Kattamis e Flemings para o desenvolvimento do modelo bidimensional de difusão ^[47]	37

Figura 2.13 - Resultados calculados e experimentais obtidos por Flemings e Kattamis ^[47]	37
Figura 2.14 - Resultados experimentais obtidos por Cox et. al. ^[32] sobre o efeito do tratamento térmico de homogeneização sobre a microsegregação. (a) Escala linear. (b) Escala logarítmica.....	39
Figura 3.1 - Dimensões do lingote-teste obtido por eletroescória.....	42
Figura 3.2 - Esquema de retirada dos blocos destinados a laminação a quente. O bloco 1 submetido ao tratamento térmico de homogeneização antes da laminação e o bloco 2 laminado no estado como fundido.....	48
Figura 3.3 - Esquema ilustrativo do processamento a quente e a frio utilizados.....	49
Figura 4.1 Macrografia realizada da seção longitudinal do lingote.....	50
Figura 4.2 - Locais de onde foram extraídas as amostras para análise microestrutural e análise química, com as respectivas identificações... ..	51
Figura 4.3 - Inclusões do tipo intermetálico verificadas nas amostras extraídas do lingote. (a) Carbonitreto de titânio. (b) Carboneto de titânio e molibdênio. (c) Carbonetos de titânio.(d) Inclusão mista Ti(C,N) e (Ti,Mo)C.....	54
Figura 4.4 - Aspecto microestrutural das partículas de Ti(C,N), (Ti,Mo)C e TiC por microscopia ótica e eletrônica. (a) Microscopia ótica. (b) Microscopia eletrônica.....	54
Figura 4.5 - Região de amostra da região C-C, contendo partículas de Ti(C,N) e (Ti,Mo)C, utilizada para microanálises de raios-X. (a) Perfis de composição de Ti, Mo. (b) Perfis de composição de C e N.....	55
Figura 4.6 - Detalhe da micrografia da figura 4.5 com partículas de TiC e seu respectivo perfil de composição de Ti.....	56
Figura 4.7 - Inclusão alongada de TiC. (a) Amostra polida. (b) Amostra polida com OP-S e observada com luz polarizada e interferência.....	57
Figura 4.8 - Porosidade observada no lingote. (a) Amostra polida. (b) Amostra atacada.....	58
Figura 4.9 - Microestrutura das amostras como fundidas. (a) Matriz martensítica e a presença de uma segunda fase. (b) Perfil de microdureza ao longo de uma região com segunda fase, cujo os resultados podem ser observados na figura 4.10.....	59
Figura 4.10 - Variação da microdureza Knoop e dos teores de titânio, molibdênio e níquel entre matriz martensítica e austenita retida, correspondentes a figura 4.9(b).....	60

Figura 4.11 - Microestrutura das amostras envelhecidas. (a) Região C-C, seção transversal. (b) Região C-C, seção longitudinal. (c) Região C-P, seção transversal. (d) Região C-P, seção longitudinal.....	62
Figura 4.12 - Perfis de microdureza Knoop e microanálise semiquantitativa de raios-X ao longo de duas regiões segregadas. (a) Perfil de titânio. (b) Perfil de molibdênio. (c) Perfil de níquel. (d) Perfil de microdureza. (e) Micrografia das regiões analisadas.....	63
Figura 4.13 - Perfis de microdureza Knoop e microanálise semiquantitativa de raios-X ao longo de duas regiões segregadas, correspondentes a figura 4.12, agrupados num único gráfico.....	64
Figura 4.14 - Precipitação de TiC e (Ti,Mo)C, associada à fase austenítica junto aos espaços interdendríticos. (a) Amostra apenas polida. (b) Amostra atacada.....	65
Figura 4.15 - Aspecto da estrutura de solidificação de uma amostra da região C-C, em função do tempo de ataque metalográfico. Seção transversal. (a) 1 minuto. (b) 2 minutos.(c) 3 minutos.(d) 4 minutos.....	67
Figura 4.16- Micrografias das seções transversais das amostras utilizadas nas medidas de espaçamento dendrítico.....	70
Figura 4.17 - Representação esquemática de dois pares dendríticos com e sem ramificações terciárias, definindo os espaçamentos dendríticos primário e terciário (plano A), e um eixo primário definindo o espaçamento secundário (plano B).....	71
Figura 4.18 - Detalhe parcial da estrutura de solidificação da região C-C com indicação de linhas onde foram realizadas microanálises de raios-X, cujos o resultados estão na figura 4.19 a 4.22. (a) Seção transversal. (b) Seção longitudinal.....	74
Figura 4.19 - Variação dos teores de titânio, molibdênio e níquel para as três linhas indicadas na figura 4.18(a). (a) Linha AB. (b) Linha CD. (c) Linha EF.....	75
Figura 4.20 - Variação dos índices relativos de microsegregação de titânio, molibdênio e níquel para as três linhas indicadas na figura 4.18(a). (a) Linha AB. (b) Linha CD. (c) Linha EF.....	76
Figura 4.21 - Variação dos teores de titânio, molibdênio e níquel para as três linhas indicadas na figura 4.18(b). (a) Linha ST. (b) Linha UV. (c) Linha XZ.....	77
Figura 4.22 - Variação dos índices relativos de microsegregação de titânio, molibdênio e níquel para as três linhas indicadas na figura 4.18(b). (a) Linha ST. (b) Linha UV. (c) Linha XZ.....	78

Figura 4.23 - Detalhe parcial da estrutura de solidificação da região C-P com indicação de linhas onde foram realizadas microanálises de raios-X, cujos o resultados estão na figura 4.24 a 4.27. (a) Seção transversal. (b) Seção longitudinal.....	79
Figura 4.24 - Variação dos teores de titânio, molibdênio e níquel para as três linhas indicadas na figura 4.23(a). (a) Linha GH. (b) Linha IJ. (c) Linha KL.....	80
Figura 4.25 - Variação dos índices relativos de microsegregação de titânio, molibdênio e níquel para as três linhas indicadas na figura 4.23(a). (a) Linha GH. (b) Linha IJ. (c) Linha KL.....	81
Figura 4.26 - Variação dos teores de titânio, molibdênio e níquel para as três linhas indicadas na figura 4.23(b). (a) Linha MN. (b) Linha OP. (c) Linha QR.....	82
Figura 4.27 - Variação dos índices relativos de microsegregação de titânio, molibdênio e níquel para as três linhas indicadas na figura 4.23(b). (a) Linha MN. (b) Linha OP. (c) Linha QR.....	83
Figura 4.28 - Variação dos índices de microsegregação do titânio, molibdênio e níquel ao longo da altura e do raio do lingote.....	86
Figura 4.29 - Aspecto microestrutural das ilhas de austenita revertida em função do tempo de homogeneização. (a) 1 hora. (b) 3 horas. (c) 6 horas. (d) 12 horas.....	93
Figura 4.30 - Aspecto microestrutural da seção transversal das amostras da região C-C, homogeneizadas e envelhecidas. (a) 1 hora. (b) 3 horas. (c) 6 horas. (d) 12 horas. (e) 24 horas. (f) 48 horas.....	94
Figura 4.31 - Aspecto microestrutural da seção transversal das amostras da região C-P, homogeneizadas e envelhecidas. (a) 1 hora. (b) 3 horas. (c) 6 horas. (d) 12 horas. (e) 24 horas. (f) 48 horas.....	95
Figura 4.32 - Aspecto microestrutural da seção transversal das amostras homogeneizadas da região C-C. (a) 1 hora. (b) 3 horas. (c) 6 horas. (d) 12 horas. (e) 24 horas. (f) 48 horas.....	97
Figura 4.33 - Aspecto microestrutural da seção longitudinal das amostras homogeneizadas da região C-C. (a) 1 hora. (b) 3 horas. (c) 6 horas. (d) 12 horas. (e) 24 horas. (f) 48 horas.....	98
Figura 4.34 - Aspecto microestrutural da seção transversal das amostras homogeneizadas da região C-P. (a) 1 hora. (b) 3 horas. (c) 6 horas. (d) 12 horas. (e) 24 horas. (f) 48 horas.....	99
Figura 4.35 - Aspecto microestrutural da seção longitudinal das amostras homogeneizadas da região C-P. (a) 1 hora. (b) 3 horas. (c) 6 horas. (d) 12 horas. (e) 24 horas. (f) 48 horas.....	100

Figura 4.36 - Variação dos índices de microsegregação residual com o tempo de homogeneização, para as amostras retiradas da região da cabeça do lingote (C-C). (a) Titânio. (b) Molibdênio. (c) Níquel. (d) Comparação entre os três elementos.....	105
Figura 4.37 - Variação dos índices de microsegregação residual com o tempo de homogeneização, para as amostras retiradas da região do pé do lingote (C-P). (a) Titânio. (b) Molibdênio. (c) Níquel. (d) Comparação entre os três elementos.....	106
Figura 4.38 - Variação dos índices de microsegregação residual com o tempo de homogeneização, para as amostras retiradas da região da cabeça (C-C) e do pé (C-P) do lingote.....	108
Figura 4.39 - Índices de microsegregação residual relativa referentes as amostras da cabeça do lingote.....	109
Figura 4.40 - Índices de microsegregação residual relativa referentes as amostras do pé do lingote.....	110
Figura 4.41 - Perfis de composição de titânio para diferentes tempos de homogeneização, calculados a partir dos modelos apresentados no item 2.2.2. (a) Modelo unidimensional com distribuição senoidal. (b) Modelo unidimensional com distribuição parabólica. (c) Modelo bidimensional com distribuição senoidal. (d) Modelo bidimensional com distribuição parabólica.....	114
Figura 4.42 - Aspecto tridimensional da distribuição de concentração de titânio, calculado a partir do modelo bidimensional.....	115
Figura 4.43 - Aspecto tridimensional da distribuição de concentração de titânio, calculado a partir do modelo bidimensional.....	116
Figura 4.44 - Índice de microsegregação residual relativa (δ_{SR}^M) do titânio. (a) Distribuições parabólica e senoidal para os modelos unidimensional e bidimensional, considerando $\lambda_1^p = \lambda_1^s$. (b) Comparação entre os dados experimentais e as distribuições parabólica e senoidal para o modelo bidimensional, considerando $\lambda_1^p \neq \lambda_1^s$	117
Figura 4.45 - Microestrutura representativa das amostras de ambas as tiras (com e sem homogeneização prévia). (a) Amostra no estado como-laminado. Ataque com cloreto férrico. (b) Amostra envelhecida. Ataque com ácido crômico.....	123
Figura 4.46 - Microestrutura da tira laminada a quente, diretamente a partir do material bruto de fusão, no estado envelhecido. Seção transversal a direção de laminação. (a) Bandeamento na extremidade relativa a cabeça do lingote. (b) Bandeamento na extremidade relativa ao pé do lingote. (c) Fase austenítica observada na foto (a) em maior detalhe. (d) Fase austenítica observada na foto (b) em maior detalhe.....	123

- Figura 4.47 - Microestrutura das tiras laminadas a frio, diretamente a partir do material bruto de fusão, no estado envelhecido. Seção transversal a direção de laminação. (a) Bandeamento na extremidade relativa a cabeça do lingote. (b) Bandeamento na extremidade relativa ao pé do lingote. (c) Fase austenítica observada na foto (a) em maior detalhe. (d) Fase austenítica observada na foto (b) em maior detalhe.....125
- Figura 4.48 - Microestrutura da extremidade relativa à cabeça do lingote, das tiras laminadas a quente e a frio com homogeneização prévia, no estado envelhecido. Seção transversal a direção de laminação. (a) Tira laminada a quente (5mm). (b) Tira laminada a frio (1mm).....126

RESUMO

ROCHA, Cláudio José da, *Efeito do Tratamento Termomecânico na Microsegregação de um Aço Maraging grau 1900MPa*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1995. 138 p. Dissertação (Mestrado)

Um dos problemas de processamento dos aços Maraging diz respeito ao bandeamento da microestrutura que prejudica o comportamento mecânico do material. O bandeamento é normalmente decorrente da segregação interdendrítica que persiste em algum grau após os tratamentos termomecânicos.

O presente trabalho aborda este problema apresentando um estudo do efeito de tratamentos termomecânicos no grau de microsegregação de um aço Maraging grau 1900MPa, refundido pelo processo eletroescória.

Em relação ao processo de refusão, verificou-se que embora não tenham ocorrido macrossegredações, o material apresentou uma microsegregação significativa. A análise do lingote evidenciou também grandes variações nos espaçamentos dendríticos, acarretando variações nos graus de microsegregação e na distribuição do soluto microsegregado. Os resultados dos tratamentos térmicos de homogeneização indicaram que a cinética de homogeneização é pouco afetada pelas diferenças de estrutura de solidificação. O comportamento do material apresentou uma cinética de homogeneização caracterizada por dois estágios: uma taxa de homogeneização mais elevada para tempos de até 6 horas, sendo consideravelmente menor a partir deste tempo. A utilização de modelos matemáticos mostraram, para o caso do titânio, que o comportamento segue o modelo bidimensional com distribuição parabólica. Isto indica que tal comportamento está associado a existência de altos gradientes de concentração de soluto junto aos pontos de máxima concentração e a diferentes espaçamentos entre esses pontos de máxima e os pontos de mínima.

Quanto a conformação mecânica, verificou-se que o processo de laminação a quente utilizado provocou uma homogeneização equivalente a 6 horas de tratamento térmico, indicando claramente sua contribuição no processo de homogeneização.

ABSTRACT

ROCHA, Cláudio José da, *Effect of Thermomechanical Treatment on the Microsegregation of 1900MPa Maraging Steel*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1995. 138 p. Dissertação (Mestrado)

One of the main problems in the production of Maraging steels comes from banded structures. This banding is originated by interdendritic segregation during ingot solidification and persists in some degree after thermomechanical treatments.

In this context, the present work studies the effect of thermomechanical treatments on the microsegregation of an electroslag remelting Maraging steel (1900MPa). Preliminary analysis have not shown any macrosegregation in the material, however, a significant interdendritic microsegregation of alloying elements have been observed.

The ingot presents different structures between top and bottom, but homogenization rate is not significantly affected by this heterogeneity. The microsegregation curves show that the initial rate of homogenization is very rapid; the rate significantly decreases after approximately 6 hours until complete homogenization. For better understanding this behavior, mathematical models have been applied to titanium. A good agreement can be observed with the parabolic distribution bidimensional model. This result allows to associate the behavior of the homogenization rate to a high solute concentration gradient at the points of maxima, and to different distances between the maxima and minima points.

Related to the mechanical treatments, it has been verified that the hot rolling has an effect equivalent to a 6 hours homogenization treatment.

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 Antecedentes

Os aços *Maraging* abrangem uma classe especial de aços de alta resistência, propriedade que aliada a uma boa tenacidade a fratura, faz com que os mesmos sejam de grande interesse estrutural. Essas características tem feito dos aços *Maraging* um material de ampla utilização, principalmente na indústria aeronáutica e aeroespacial^[7], onde a tenacidade a fratura e a relação resistência/peso são características fundamentais.

Os aços *Maraging* diferem dos aços convencionais por serem endurecidos por reações metalúrgicas que não envolvem carbono. O termo "*Maraging*" empregado para esse tipo de aço destaca as duas principais características da liga: uma matriz martensítica, característica do lado rico em ferro do sistema Fe-Ni, e a precipitação de intermetálicos endurecedores, através de um tratamento de envelhecimento.

As ligas comerciais desse tipo de aço contém altos teores de níquel, cobalto e molibdênio, além de adições de titânio e alumínio. Os teores de elementos residuais tais como carbono, enxofre, fósforo, silício, manganês, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio são mantidos nos menores valores possíveis, a fim de minimizar a formação de carbonetos, nitretos, sulfetos etc., principalmente de titânio, que provocam efeitos adversos na resistência, ductilidade e tenacidade dos aços *Maraging*^[4,5,6]. Muitas dessas inclusões caracterizam-se pela fragilidade, tornando-se nucleadores de trincas quando o material é submetido a tensão, diminuindo a tenacidade e a ductilidade. Nas décadas de 70 e 80, muitas pesquisas foram desenvolvidas com a finalidade de criar novas ligas que seguissem o mesmo princípio das ligas comerciais e que pudessem atingir melhores propriedades mecânicas e físicas. Neste sentido, o desenvolvimento das técnicas de elaboração e processamento de ligas especiais foi de grande contribuição para que tais pesquisas pudessem ser realizadas.

A necessidade de se obter um material de boa qualidade faz com que a elaboração da liga seja uma etapa de extrema importância no processamento dos aços *Maraging*, exigindo a utilização de processos especiais, como fusão a vácuo e refusão controlada, cujos objetivos principais são os de obter uma microestrutura livre de inclusões, homogênea e com baixos teores de elementos residuais.

É necessário salientar que ligas contendo vários elementos com teores relativamente altos estão propensas à segregação de alguns desses elementos durante o processo de solidificação, implicando em heterogeneidades químicas e prejuízo das propriedades mecânicas.

No caso dos aços *Maraging*, os elementos titânio, molibdênio e níquel sofrem microsegregação interdendrítica e uma das funções da etapa de refusão é o controle do processo de solidificação, de forma a garantir uma estrutura de solidificação com espaçamentos dendríticos finos e uma conseqüente diminuição do grau de microsegregação^[31]. Após a conformação mecânica a quente e/ou a frio do lingote refundido, essa microsegregação pode persistir em algum grau e eventualmente causar um efeito anisotrópico nas propriedades mecânicas do material^[32,33]. Para minimizar esse efeito, é recomendado executar um tratamento térmico de homogeneização em alta temperatura e por longos períodos, antes de conformar o lingote.

Alguns pesquisadores^[32,48-51] afirmam que a conformação mecânica a quente provoca um certo grau de homogeneização em ligas microsegregadas. Para o caso do aço *Maraging*, essa homogeneização parece não ser suficiente para eliminar o efeito anisotrópico^[32]. Na literatura não foram localizadas informações concretas sobre a estrutura de solidificação de lingotes refundidos de aço *Maraging*, bem como sobre a correlação entre a estrutura de solidificação, o grau de microsegregação e a seqüência de conformação mecânica a quente e/ou a frio.

1.2 Objetivos

O objetivo central deste trabalho é estudar o efeito do tratamento termomecânico no grau de microsegregação de um aço *Maraging* grau 1900MPa. Para isto utiliza-se um lingote fundido em forno de indução a vácuo e refundido pelo processo eletroescória.

O estudo abrange uma análise quantitativa do grau de microsegregação sob efeito de tratamentos térmicos de homogeneização e conformações mecânicas a quente e a frio, bem como uma análise teórica dos comportamentos observados.

Para atingir este objetivo estipulou-se os seguintes passos:

1- Análise inicial do lingote:

Realização de uma caracterização química e microestrutural do lingote, no sentido de visualizar o ponto de partida do estudo e determinar as regiões onde serão extraídas amostras para o tratamento termomecânico;

2- Tratamentos térmicos:

Execução de vários tratamentos térmicos de homogeneização a 1200°C, por diversos tempos, visando avaliar a cinética de homogeneização;

3- Conformação mecânica:

Realização de laminações a quente e a frio, em amostras do lingote com e sem tratamento térmico de homogeneização, visando avaliar tanto os efeitos da microsegregação sobre a microestrutura do material laminado, quanto o efeito da conformação mecânica sobre o grau de microsegregação.

4- Comportamento sob efeito do tratamento térmico:

Paralelamente é efetuada uma discussão sobre o efeito do tipo de distribuição de soluto microsegregado. Posteriormente, o comportamento é analisado através da utilização de dois modelos teóricos.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Os Aços *Maraging*

2.1.1 Desenvolvimento e Aplicações

A classe de aços *Maraging* surgiu no final da década de 50, a partir de trabalhos desenvolvidos por C.G.Bieber^[1] na *International Nickel Company*. Utilizando-se do sistema Fe-Ni, Bieber desenvolveu as primeiras duas classes de aços *Maraging* contendo 25% e 20% de níquel, com adições de 1,7% titânio, 0,4% nióbio e 0,2% alumínio, tendo o carbono como elemento residual. A idéia era utilizar a transformação martensítica, característica da faixa de composição relativa ao lado rico em ferro do sistema Fe-Ni, associada ao endurecimento por precipitação de intermetálicos.

Na liga com 25% de níquel, a temperatura de início de transformação martensítica (M_s) é menor que a temperatura ambiente, devido ao alto teor desse elemento. Assim, Bieber, através de um tratamento térmico na faixa de 700°C, provocava a precipitação de intermetálicos a base de níquel e conseqüente empobrecimento desse elemento na matriz. Esse procedimento, associado a um resfriamento a temperaturas abaixo de -70°C, garantia uma transformação martensítica total. Através de um subseqüente tratamento térmico de envelhecimento na faixa de 480°C, a liga alcançava uma tensão de escoamento da ordem de 1730 MPa e um alongamento de 12%.

Já na liga com 20% de níquel, o tratamento a 700°C não é necessário e, com um tratamento térmico de envelhecimento na faixa de 480°C, a liga atinge 1850 MPa de escoamento com os mesmos 12% de alongamento.

A consolidação das ligas tipo *Maraging* veio com a descoberta da interação entre o cobalto e o molibdênio numa matriz de 18% de níquel, por Decker, Eash e Goldman^[2]. Verificou-se que a presença de cobalto na liga potencializa a precipitação de intermetálicos à base de molibdênio, proporcionando um endurecimento efetivo da matriz martensítica. A partir desse estudo instituiu-se a classe de aços *Maraging*-18%Ni, cujas composições químicas, além de níquel, cobalto e molibdênio, contam com adições de titânio e alumínio. As composições químicas dessas ligas, conhecidas como “ligas comerciais de aço *Maraging*”, estão dispostas na tabela 2.1, com as respectivas tensões de escoamento.

Tabela 2.1 Faixas de composição química para a classe de aços *Maraging*-18%Ni^[3].

GRAU	Forjados				Fundido
	18Ni1400	18Ni1700	18Ni1900	18Ni2400	17Ni1600
Tensão de Escoamento	1400	1700	1900	2400	1600
Ni	17,0 - 19,0	17,0 - 19,0	18,0 - 19,0	17,0 - 18,0	16,0 - 17,5
Co	8,0 - 9,0	7,0 - 8,5	8,0 - 9,5	12,0 - 13,0	9,5 - 11,0
Mo	3,0 - 3,5	4,6 - 5,1	4,6 - 5,2	3,5 - 4,0	4,4 - 4,8
Ti	0,15 - 0,25	0,30 - 0,50	0,50 - 0,80	1,60 - 2,00	0,15 - 0,45
Al	0,05 - 0,15	0,05 - 0,15	0,05 - 0,15	0,10 - 0,20	0,02 - 0,10
C máx.	0,03	0,03	0,03	0,01	0,03
Si máx.	0,12	0,12	0,12	0,10	0,10
Mn máx.	0,12	0,12	0,12	0,10	0,10
Si+Mn máx.	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
S máx.	0,010	0,010	0,010	0,005	0,010
P máx.	0,010	0,010	0,010	0,005	0,010
Ca	0,05	0,05	0,05	-	-
B	0,003	0,003	0,003	-	-
Zr	0,02	0,02	0,02	-	-

Os aços *Maraging* foram intensamente estudados na década de 60, principalmente com relação aos fenômenos de metalurgia física. Entretanto, seu desenvolvimento durante os anos 70 permaneceu relativamente estático se comparado com o desenvolvimento das superligas^[4,5]. No começo da década de 80, vários trabalhos retomaram as pesquisas com essa classe de aços, direcionados para o desenvolvimento de novas composições e tratamentos termomecânicos, a fim de baixar custos e otimizar propriedades mecânicas e físicas, viabilizando atingir a faixa dos 3500 MPa^[5,6].

A evolução tecnológica nas áreas de aciaria e transformação termomecânica contribuiu para o desenvolvimento dos aços *Maraging*, passando a ter uma participação efetiva na otimização da microestrutura e conseqüente otimização das propriedades mecânicas em geral.

Os primeiros aços *Maraging* foram desenvolvidos com a finalidade de serem aplicados em cascos de submarinos. Entretanto, nunca foram qualificados por não apresentarem os requisitos mínimos de tenacidade^[4]. Apesar desse resultado negativo, as inúmeras vantagens, tanto a nível de propriedades mecânicas e físicas quanto nas etapas finais de fabricação, indicadas na tabela 2.2, foram suficientes para abrir um leque bastante variado de aplicações. Mas não só vantagens revestiam essa classe de aços nos seus primeiros anos de existência, já que a necessidade de utilização de processos de fusão sofisticados e os altos teores de elementos de liga refletiam no custo final do produto. Porém, em virtude da necessidade de viabilizar projetos, principalmente nas áreas aeroespacial, aeronáutica e bélica, tais dificuldades foram superadas.

Uma das aplicações mais conhecidas dos aços *Maraging* se dá no setor aeroespacial, para a fabricação de cápsulas de combustível sólido para foguetes. A boa tenacidade à fratura para os níveis de tensão requeridos e a alta resistência mecânica possibilitaram a redução da quantidade de material e a conseqüente diminuição de peso do foguete. Além da alta relação resistência-peso, outra vantagem apresentada diz respeito às baixas temperaturas de envelhecimento, que dispensaram controles de atmosfera e contribuíram para o baixo nível de distorção característico dos aços *Maraging*^[4,7,8]. Essa característica abriu as portas da área de ferramentaria, especialmente em ferramentas de extrusão e injeção de ligas de baixo ponto de fusão^[7].

Tabela 2.2 - Comparativo de características de fabricação entre aços de alta resistência^[7].

Tipo de Aço	Aço <i>Maraging</i>	Aço Carbono
Conformabilidade	Um pouco resistente, mas com baixo encruamento.	Requer recozimentos intermediários.
Usinabilidade	Similar aos aço ligados na faixa de 30 a 35 Rockwell "C".	Possui dureza menor, mas com um acabamento pior.
Soldabilidade	Possível de se soldar na condição envelhecida. Pré e pós-aquecimentos são desnecessários. A solda pode ser envelhecida localizadamente.	Pré e pós-aquecimentos são essenciais. Recozimentos e tratamentos térmicos são necessários após a soldagem.
Tratamento Térmico	Envelhecimento a 480°C por 3 a 6 horas, sem necessidade de controle de atmosfera.	Austenitização entre 820°C e 1000°C; revenimento entre 200°C e 540°C com um a três ciclos; o potencial de carbono deve ser controlado.
Acabamento	Distorção extremamente baixa; superfícies livre de alterações químicas.	Sobre-metal necessário devido às distorções. A superfície deve ser limpa devida a descarbonetação ou carbonetação.

2.1.2 Metalurgia Física e Tratamentos Térmicos

Sistema Fe-Ni.

Muitas das transformações no estado sólido dos aços *Maraging* seguem as correspondentes ao lado rico em ferro do sistema Fe-Ni. Este sistema é regido por dois diagramas de fase: o diagrama de equilíbrio e o metaestável. No diagrama de equilíbrio, apresentado esquematicamente na figura 2.1(a), observa-se em altas temperaturas o campo austenítico, caracterizado pela fase gama, cúbica de face centrada, com o níquel em solução sólida ($\gamma_{\text{Fe,Ni}}$). Com a diminuição de temperatura, inicia-se uma transformação por difusão, dando origem a um campo bifásico ferrita-austenita (α_{Fe} e $\gamma_{\text{Fe,Ni}}$). Para pequenas quantidades de níquel obtém-se uma matriz totalmente ferrítica; entretanto, a solubilidade do níquel diminui em temperaturas abaixo de 450°C. Para teores de níquel mais elevados, a uma temperatura da ordem de 345°C, a fase austenítica se decompõe, através de uma reação eutetóide, em ferrita e FeNi_3 . Na temperatura ambiente, as fases correspondentes ao diagrama de equilíbrio são de difícil obtenção devido a sensível diminuição do coeficiente de difusão do níquel, ocorrida com a queda de temperatura. Isto implica na necessidade de taxas de resfriamento muito pequenas para que as transformações de equilíbrio ocorram^[9,10].

Para taxas de resfriamento maiores que as exigidas pelo diagrama de equilíbrio, o sistema Fe-Ni responde de acordo com o diagrama metaestável, apresentado esquematicamente na figura 2.1(b). Neste diagrama, temos um par de linhas indicadas em azul, que correspondem às transformações que ocorrem durante o resfriamento, e um par em vermelho, para as que ocorrem no aquecimento. A histerese de transformação entre o aquecimento e o resfriamento dá origem a uma faixa de temperatura cuja fase correspondente pode ser martensítica ou austenítica, dependendo da forma com que essa faixa de temperatura foi alcançada: se por aquecimento ou por resfriamento, respectivamente. As nomenclaturas A_s , A_f , M_s e M_f indicam início (10%, em volume) e fim (90%, em volume) de transformação, respectivamente. A transformação $(\gamma_{\text{Fe,Ni}}) \rightarrow \alpha_2$ é dada por cisalhamento - e não por difusão - caracterizando uma reação martensítica. A transformação $\alpha_2 \rightarrow (\gamma_{\text{Fe,Ni}})$ pode ocorrer por cisalhamento ou por difusão, sendo que para temperaturas de austenitização próximas à linha A_f e taxas de aquecimento pequenas, esta transformação tende a ocorrer por difusão^[9,10,11].

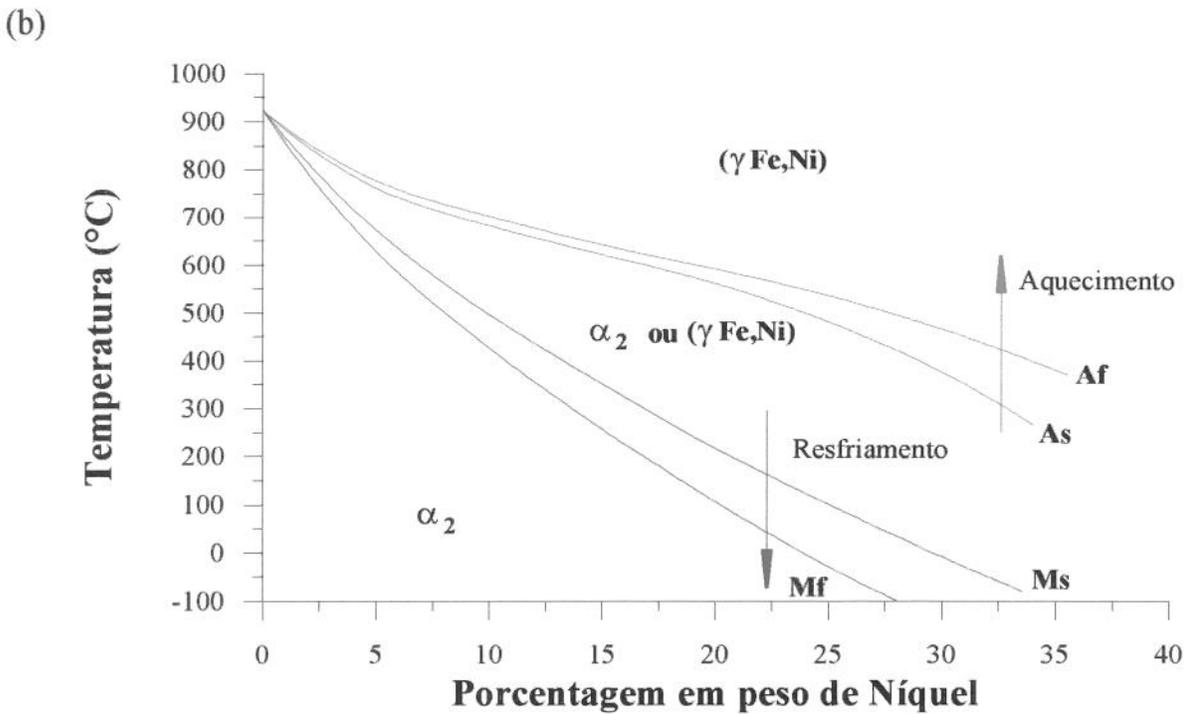
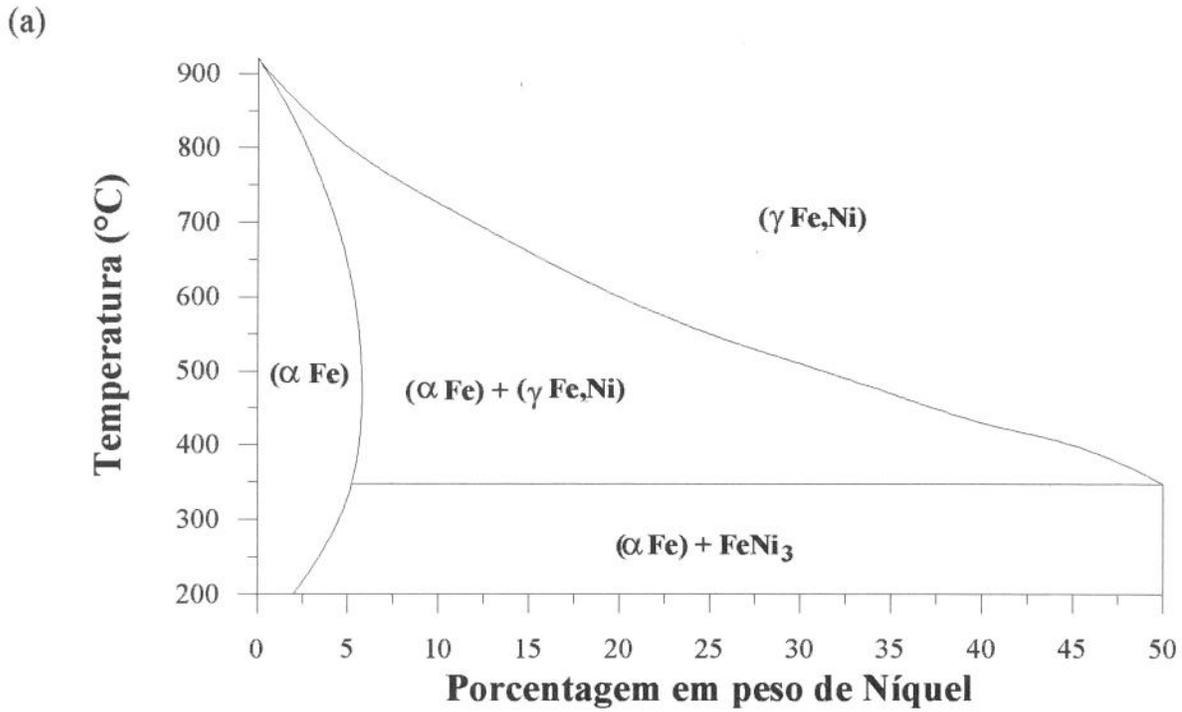


Figura 2.1 - Diagramas de fase do sistema Fe-Ni. (a) Diagrama de equilíbrio. (b) Diagrama metaestável^[9].

Os elementos de liga presentes nos aços *Maraging* afetam consideravelmente as temperaturas de início e fim de transformação martensítica. Enquanto que numa liga Fe-Ni, com 18%Ni, as temperaturas Ms e Mf são da ordem de 270°C e 160°C, segundo o digrama da figura 2.1(b), no aço *Maraging* grau 1900 MPa essas temperaturas estão por volta de 180°C e 110°C^[12], respectivamente. Tanto o níquel quanto o titânio e o molibdênio diminuem as temperaturas Ms e Mf, enquanto que o cobalto atua no sentido de aumentá-las^[10,12,13]. Tal efeito exercido pelo cobalto é atribuído a uma possível diminuição do módulo de cisalhamento da austenita na presença desse elemento^[10].

Microestrutura.

Para composições entre 10% e 25% de níquel, a martensita formada é do tipo "escorregada de pacote" (*Massive Martensite*), cúbica de corpo centrado e de alta densidade de discordâncias. Tal microestrutura é caracterizada pela composição de três subestruturas denominadas de pacotes, blocos e placas. Cada conjunto de placas de mesmo plano de hábito e mesma orientação cristalográfica é considerado um bloco. Os pacotes são constituídos de um conjunto de blocos de mesmo plano de hábito, mas com orientações cristalográficas diferentes. Tanto os pacotes quanto os blocos são normalmente observáveis por microscopia ótica; já as placas de martensita possuem espessuras inferiores a 0,3µm, sendo necessário a utilização de microscopia eletrônica de transmissão para sua observação^[12,14,15]. Esse tipo de microestrutura também é observada nos aços *Maraging* com 18% de níquel. A figura 2.2 apresenta a comparação entre uma micrografia e a representação esquemática da microestrutura descrita acima.

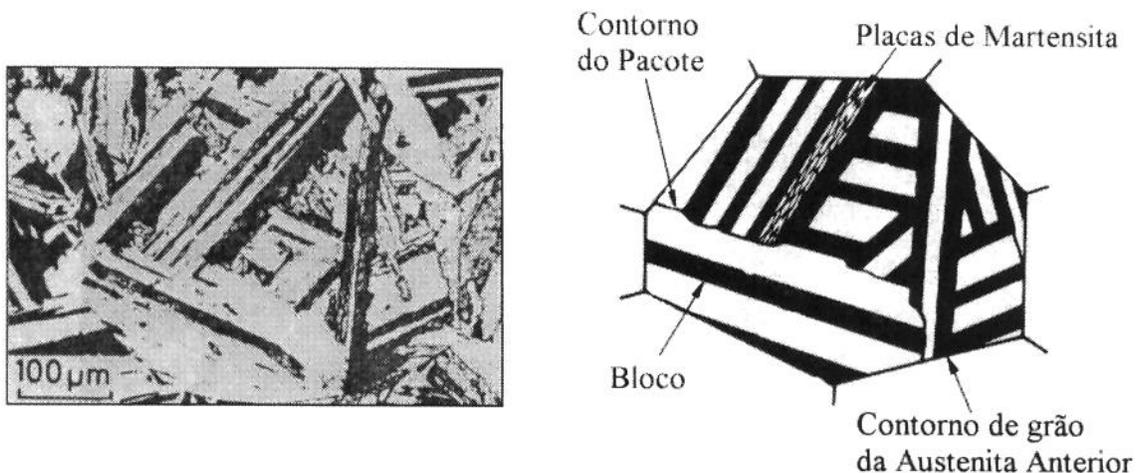


Figura 2.2 - Micrografia característica da microestrutura martensítica do aço *Maraging* 18%Ni, e um desenho esquemático indicando as subestruturas existentes no interior de um grão de austenita anterior^[15].

Em temperatura ambiente, os aços *Maraging* podem apresentar microestruturas martensíticas em três principais condições: a solubilizada, a envelhecida e a superenvelhecida. Na condição solubilizada, todos os elementos de liga estão em solução sólida supersaturada, sendo que esta condição é obtida a partir da transformação martensítica durante o resfriamento do material austenitizado. Nessa condição, o material possui uma dureza relativamente baixa (≈ 30 HRC). A condição envelhecida é atingida após submeter-se o material solubilizado a um tratamento térmico de envelhecimento, onde é promovida a precipitação de intermetálicos endurecedores, finamente distribuídos nos contornos das placas de martensita e nas discordâncias, proporcionando ao material um ganho de dureza considerável, passando de 30 HRC para uma faixa de 44 a 59 HRC, dependendo da liga. A condição superenvelhecida é caracterizada pela queda da dureza, devido aos mecanismos de coalescimento dos precipitados e ao fenômeno de reversão austenítica. Essa condição é atingida após longos tempos de envelhecimento ou em tratamentos a temperaturas mais próximas daquela de início de transformação austenítica (A_s).

Precipitação de Intermetálicos e Reversão Austenítica.

A histerese da transformação martensítica e as baixas temperaturas M_s e M_f permitem manter os elementos de liga, inicialmente em solução sólida na fase austenítica, em solução sólida supersaturada na fase martensítica. Através de um tratamento térmico de envelhecimento, a uma temperatura abaixo da linha A_s , torna-se possível a precipitação de intermetálicos. Durante esse tratamento de envelhecimento, os principais intermetálicos formados são Ni_3Mo e Ni_3Ti . A precipitação ocorre preferencialmente em locais de alta densidade de discordâncias e nos contornos das placas de martensita. Devido ao fato da martensita de pacote ser formada por placas finas, associadas a uma alta densidade de discordâncias, a precipitação é uniforme, com espaçamento médio de 500\AA ^[10].

O intermetálico Ni_3Mo é metaestável, sendo constatado, após longos tempos de envelhecimento ou exposições a temperaturas mais altas, o aparecimento da fase σ e da fase Fe_2Mo . Simultaneamente à formação da fase de Laves ocorre o fenômeno de reversão austenítica, preferencialmente nos contornos das placas de martensita. Tal reação está associada tanto à difusão quanto ao súbito enriquecimento de níquel desses contornos, devido à dissolução do precipitado Ni_3Mo , estabilizando a fase austenítica^[5,12].

Tratamentos Térmicos.

Os principais tratamentos térmicos realizados nos aços *Maraging-18%Ni* são os de solubilização e de envelhecimento. A solubilização é feita normalmente a 820°C, durante uma hora, com resfriamento posterior ao ar. Nesta temperatura, o material se encontra austenitizado, o que possibilita dissolver todos os intermetálicos endurecedores e colocar em solução sólida todos os elementos de liga. Esse tratamento visa colocar o material em condições de ser conformado mecanicamente.

O tratamento de envelhecimento é realizado a 480°C para as classes 1400, 1700 e 1900 MPa, com um tempo de tratamento em torno de três horas e resfriamento ao ar. Para a última classe, a de 2400 MPa, a temperatura é um pouco superior, da ordem de 510°C, com o mesmo tempo de tratamento. Estes ciclos térmicos foram determinados como temperaturas e tempos ótimos para a maximização do limite de resistência e da tenacidade^[12].

2.1.3 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos materiais metálicos dependem de fatores como: composição química, inclusões não metálicas e microestrutura. No caso dos aços *Maraging-18%Ni*, o controle desses fatores é essencial para a obtenção de uma boa relação de alta resistência mecânica e boa tenacidade, características marcantes desses aços.

O controle desses fatores deve ser exercido já no início do processamento do material, tendo em vista que este influencia diretamente na microestrutura e na quantidade de inclusões. Elementos importantes como Ti e Al exigem que a fusão da liga seja feita sob vácuo. Para a obtenção de baixos teores de elementos residuais, condição essencial para uma boa tenacidade, normalmente é realizada uma segunda refusão, para o refino da liga. Além da etapa de fusão e refusão, tratamentos térmicos de homogeneização e procedimentos específicos de conformação mecânica são normalmente empregados para o controle das características microestruturais.

No que diz respeito ao fator “composição química”, a influência deste sobre as propriedades mecânicas dos aços *Maraging* está relacionada aos fenômenos metalúrgicos intrínsecos deste tipo de liga. O primeiro desses fenômenos é o endurecimento por solução sólida, devido ao alto teor de elementos de liga. Em segundo lugar, a reação martensítica colabora para o aumento da resistência mecânica, através da geração de uma alta densidade de discordâncias. Esses dois mecanismos de endurecimento são os responsáveis pela resistência mecânica dos aços *Maraging-18%Ni* no estado solubilizado. A tabela 2.3 traz alguns valores característicos do aço nesse estado.

No estado envelhecido, a precipitação de intermetálicos, ocorrida durante o tratamento térmico de envelhecimento, é o principal mecanismo de aumento da resistência mecânica dos aços *Maraging-18%Ni*, sendo responsável pela duplicação do limite de resistência. Se antes do tratamento de envelhecimento for realizada laminação à frio, com uma redução da ordem de 80%, pode-se incrementar o limite de resistência em torno de 10%^[3]. A tabela 2.4 traz alguns valores característicos do aço no estado envelhecido.

Além do limite de resistência, a tenacidade à fratura é uma das propriedades mais importantes dos aços *Maraging-18%Ni*, variando de acordo com o processamento e com a composição química, conforme apresenta a tabela 2.5, que contém alguns valores representativos de corridas comerciais.

2.1.4 Efeito dos Elementos de Liga e Residuais

Uma das limitações dos aços *Maraging* está na dificuldade de se ajustar as propriedades mecânicas através de tratamento térmico, como é feito nos aços martensíticos de baixa liga. Cada composição constante da tabela 2.1 corresponde a um nível de resistência, sendo necessário proceder-se a um ajuste de composição química caso se queira obter outro nível de resistência^[6].

Tabela 2.3 - Propriedades mecânicas dos aços *Maraging-18%Ni*, na condição solubilizada^[3].

Grau (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Limite de escoamento 0,2% (MPa)	Alongamento (%)	Redução de Área (%)	Dureza (HRC)
1400	1000	800	17	79	27
1700	1010	800	19	72	29
1900	1010	790	17	76	32
2400	1150	830	18	70	35

Tabela 2.4 - Propriedades mecânicas do aço *Maraging-18%Ni*, na condição envelhecida^[3].

Grau (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Limite de escoamento 0,2% (MPa)	Alongamento (%)	Redução de Área (%)	Módulo de elasticidade (GPa)	Impacto Charpy-V (J)	Dureza (HRC)
1400	1340 a 1590	1310 a 1550	6 a 12	35 a 67	181	35 a 68	44 a 48
1700	1690 a 1860	1650 a 1830	6 a 10	35 a 60	186	24 a 45	48 a 50
1900	1830 a 2100	1790 a 2070	5 a 10	30 a 50	190	16 a 26	51 a 55
2400	2460	2390	8	36	191 a 199	11	56 a 59

Tabela 2.5 - Valores de K_{Ic} representativos de corridas comerciais de aço *Maraging-18%Ni*, no estado envelhecido^[3].

Grau (MPa)	Bitola do produto (mm)	Direção do Corpo de Prova	Limite de Resistência (MPa)	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})
1700	127 x 127	Longitudinal	1820	101,5
	127 x 127	Transversal	1800	93,1
	200 x 200	Transversal	1845	89,9
	250 x 250	Transversal	1860	89,8
1900	130 x 19	Longitudinal	2020	68,7
	130 x 19	Transversal	2020	66,5
2400	105 x 105	Longitudinal	2440	33,0

Cada elemento de liga tem um papel definido na resistência mecânica de um aço *Maraging*, sendo que os principais elementos que contribuem para tal resistência são o níquel, o cobalto, o molibdênio e o titânio. Elementos como alumínio, boro e zircônio apresentam efeitos secundários, como ajuste de tenacidade e melhoria da resistência a corrosão^[17].

O níquel é responsável pela transformação martensítica, que contribui em 300 MPa na resistência mecânica final, e pela histerese dessa transformação^[8,16]. O níquel proporciona à matriz uma ótima tenacidade; entretanto, durante o envelhecimento, devido à precipitação de intermetálicos, há uma retirada substancial de níquel da matriz, contribuindo para a queda da tenacidade no estado envelhecido. O teor de 18% de níquel foi definido como a combinação ótima de resistência e tenacidade. Teores maiores desse elemento comprometem substancialmente a transformação martensítica total, aumentando as chances de retenção de fase austenítica à temperatura ambiente^[17].

O molibdênio é o principal elemento endurecedor das ligas de aço *Maraging*. Ele contribui com o endurecimento por solução sólida no estado solubilizado e, durante o envelhecimento, na forma de intermetálicos do tipo Ni_3Mo , finamente distribuídos. Em teores acima de 6%, o molibdênio favorece o fenômeno de reversão austenítica através da formação de compostos intermetálicos com o ferro^[18,19].

O cobalto atua conjuntamente com o molibdênio no sentido de aumentar o potencial de precipitação. Apesar de não formar nenhum tipo de intermetálico, o cobalto diminui a solubilidade do molibdênio, aumentando o número de precipitados^[10,18]. No estado solubilizado, o cobalto contribui com o endurecimento por solução sólida. A transformação martensítica e o endurecimento por solução sólida são os responsáveis pelo limite de escoamento da ordem de 800 MPa do aço *Maraging* grau 1900 MPa no estado solubilizado.

O titânio é um forte formador de intermetálicos, com o maior potencial endurecedor dentre os elementos que constituem os aços *Maraging*. Entretanto, este

elemento é utilizado como endurecedor secundário, já que os precipitados à base de titânio promovem um endurecimento muito intenso da matriz e uma perda de tenacidade tão intensa quanto o próprio endurecimento^[18].

Elementos como o alumínio, boro e zircônio são adicionados com o intuito de melhorar comportamentos específicos. O alumínio é utilizado como desoxidante e, em teores entre 0,05 e 0,15%, provoca um aumento da tenacidade. O boro e o zircônio tem a função de retardar precipitações em contorno de grão, melhorando a tenacidade e a resistência à corrosão sob tensão^[17].

O controle dos elementos residuais nos aços *Maraging* é um dos requisitos básicos para a obtenção da boa combinação entre resistência e tenacidade. O silício e o manganês combinados acima de 0,2% provocam perda da tenacidade. O enxofre, além de diminuir a resistência na presença de concentradores de tensão, provoca uma forte anisotropia dessas propriedades. Mas os elementos residuais mais nocivos são o carbono, o oxigênio e o nitrogênio, pois são altamente reativos com o alumínio e o titânio. Dessa forma, teores excessivos de tais elementos, além de provocarem um aumento do nível de inclusões, reduzem a quantidade de titânio e alumínio na matriz e seus consequentes efeitos nas propriedades mecânicas^[17].

2.2 Processamento dos Aços *Maraging*

2.2.1 Fusão e Solidificação

Introdução.

A etapa de fusão e solidificação de uma liga abrange diversas variáveis, relacionadas às propriedades intrínsecas do tipo de liga e às condições do processo utilizado. Tais variáveis precisam ser controladas para que se obtenha características específicas no metal solidificado. A técnica de elaboração da liga é definida com base nos elementos químicos envolvidos e no teor máximo de elementos residuais permitido para o material. O processo de solidificação, assim como as características da liga exercem uma

influência marcante na homogeneidade química e na quantidade de defeitos do produto final. O fluxograma apresentado na figura 2.3 resume, de forma simples e esquemática, a seqüência de eventos durante o processo de solidificação.

A partir do metal líquido, inicia-se o processo de solidificação com a nucleação de cristais sólidos associada à diminuição da temperatura do metal fundido. Vários fatores influenciam essa nucleação, sendo controlados de acordo com a microestrutura que se queira obter no metal solidificado. Em muitos casos, essa etapa é decisiva para que se atinja uma determinada microestrutura, como é, por exemplo, o caso em que se procura obter um metal solidificado constituído unicamente de grãos equiaxiais finos, procedendo-se à inoculação de agentes nucleadores no metal líquido e ao controle da velocidade de resfriamento do sistema^[20].

Porém, em muitos casos, a nucleação do sólido é considerado apenas um transiente inicial do processo de solidificação. Na maioria dos processos de fusão e solidificação de ligas, a etapa de crescimento dos cristais sólidos é a mais importante. Esta etapa é controlada basicamente pelos gradientes térmicos e pela taxa de resfriamento do sistema que, associados à composição química da liga, definem a forma com que o soluto será redistribuído durante o processo de solidificação. Vários processos empregando alta tecnologia, como fusão a vácuo e refusão para refino, tem como objetivos produzir lingotes de material com baixo nível de inclusões e também de controlar o processo de solidificação, de forma a minimizar problemas de macro e microsegregação originadas durante a redistribuição do soluto.

A redistribuição do soluto durante o processo de solidificação é fator determinante da morfologia da interface sólido/líquido (estrutura de solidificação) e do seu desenvolvimento durante toda a solidificação. O acúmulo de soluto junto à interface sólido/líquido é função da velocidade de solidificação e, associado ao gradiente térmico, determina o grau de super-resfriamento constitucional, fator importante na estabilidade da interface sólido/líquido e subsequente estrutura de solidificação.

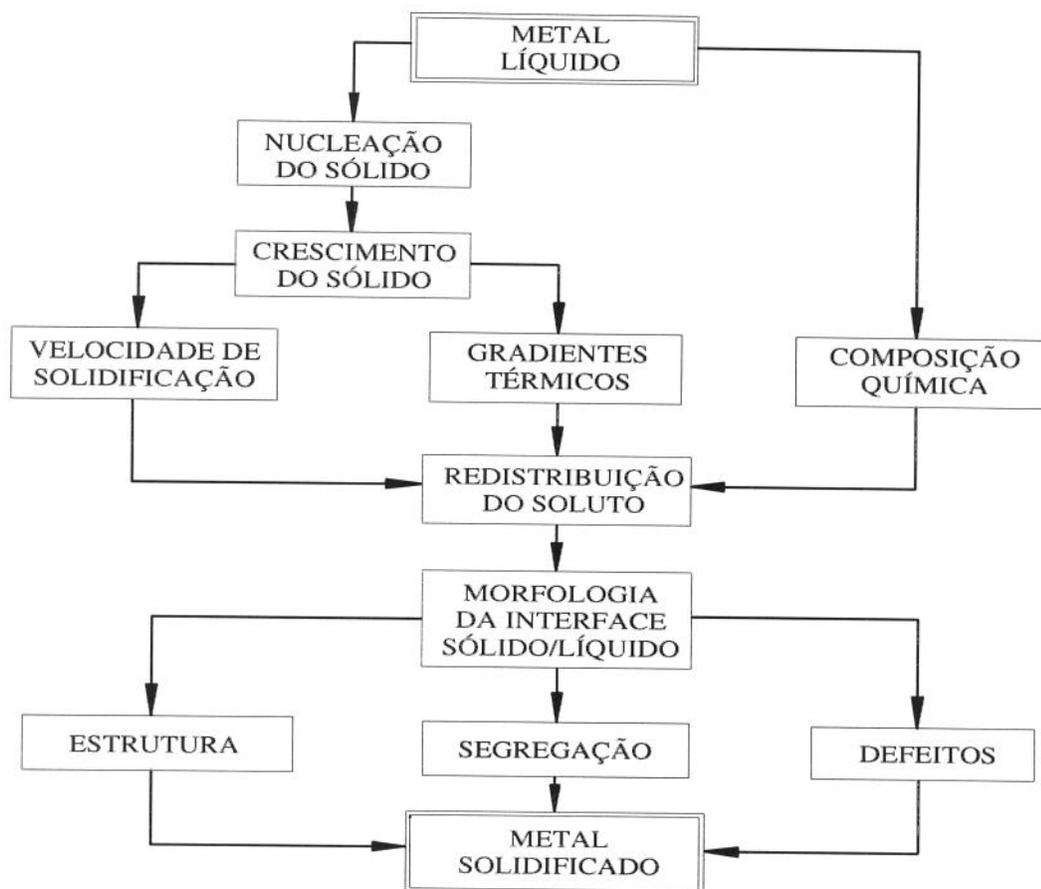


Figura 2.3 - Sequência esquematizada dos eventos que caracterizam o processo de solidificação^[20].

Estruturas de solidificação e microsegregação.

Entende-se por estrutura de solidificação a forma com que a interface sólido-líquido (S/L) evolui durante todo o processo de solidificação. A morfologia da interface S/L é determinada pela composição química da liga e pelas condições de resfriamento do sistema (fluxo de extração de calor).

Num metal puro, o processo de solidificação inicia-se quando o metal líquido é super-resfriado em ΔT_0 , abaixo da temperatura de fusão T_m e se desenvolve continuamente através da extração do calor latente. Adicionando-se um segundo elemento químico ao metal puro, o processo de solidificação passa a iniciar-se numa temperatura T_L (geralmente menor que T_m), correspondente a linha *Liquidus* do diagrama de fase, desenvolvendo-se numa faixa de temperatura, através de extração de calor latente e

sensível, até a temperatura T_S , correspondente a temperatura *Solidus*. A figura 2.4 ilustra de forma esquemática o que foi dito, através de um diagrama de fase hipotético.

Quando o metal líquido, de composição C_0 , atinge a temperatura T_L , a solidificação inicia-se através da nucleação de cristais sólidos, cuja composição química é diferenciada da composição do líquido. A razão entre a composição do sólido formado e o metal líquido

é denominado de coeficiente de distribuição k e a figura 2.4 apresenta o caso de $k < 1$. Assim, o primeiro sólido formado terá composição kC_0 , menor que C_0 , o que acarretará a formação de uma camada rica em soluto junto à interface sólido-líquido. Como a difusão no líquido é maior que no sólido, na medida em que a solidificação se desenvolve, a concentração de soluto no metal líquido aumenta até atingir o valor de C_0/k . Dependendo das condições de resfriamento e do grau de difusão do soluto no sólido e no líquido, a interface S/L pode assumir várias formas, determinando diferentes padrões de distribuição de soluto.

Com relação às condições de resfriamento do sistema (fluxo de extração de calor), o processo de solidificação pode desenvolver-se em duas situações básicas. A primeira é caracterizada por um gradiente térmico positivo no líquido e no sólido, de tal forma que todo o calor latente na interface S/L seja dissipado pelo sólido. A segunda situação ocorre quando o metal líquido é super-resfriado como um todo e o calor latente na interface S/L é dissipado pelo líquido, caracterizando um gradiente térmico negativo. Na solidificação de um lingote industrial comum, devido a extração de calor pelas paredes da lingoteira, forma-se um gradiente térmico positivo, tanto no sólido como no líquido, originando um processo de solidificação unidirecional, que resulta na formação da zona de grãos colunares. Depois de um certo tempo, o metal líquido restante no centro do lingote atinge uma condição de super-resfriamento, característica da segunda situação, ocorrendo a

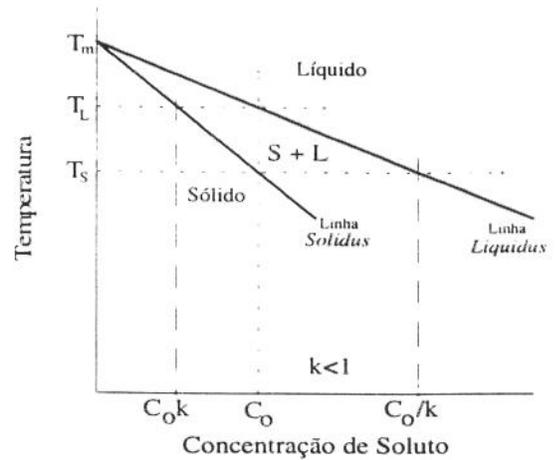


Figura 2.4- Diagrama de fase hipotético para $k < 1$.

nucleação de diversos cristais sólidos, cujo crescimento ocorre tridimensionalmente, resultando na formação da zona de grãos equiaxiais.

Um gradiente térmico positivo no líquido, durante a solidificação de um metal puro, confere à interface S/L uma morfologia plana, perpendicular à direção de extração de calor. Porém, no caso da solidificação de ligas, a morfologia da interface pode variar em função do gradiente térmico e da velocidade de deslocamento da interface S/L. Para um dado gradiente térmico e uma composição química, quatro morfologias da interface S/L podem ser obtidas dependendo da velocidade de deslocamento: a planar, a celular, a dendrítica-celular e a dendrítica^[21,22].

A morfologia planar da interface S/L, durante a solidificação de ligas, só é obtida através da imposição de gradientes térmicos muito altos e velocidades de crescimento muito pequenas. Com o aumento da velocidade ou a diminuição do gradiente térmico, a interface S/L torna-se instável devido ao fenômeno de super-resfriamento constitucional. O acúmulo de soluto à frente da interface S/L provoca uma diminuição da temperatura *Liquidus* de equilíbrio, que associada ao gradiente térmico, pode provocar o aparecimento de uma região super-resfriada no líquido à frente da interface S/L, como ilustra a figura 2.5. Esse super-resfriamento constitucional impõe condições favoráveis de crescimento a qualquer perturbação de forma na interface S/L.

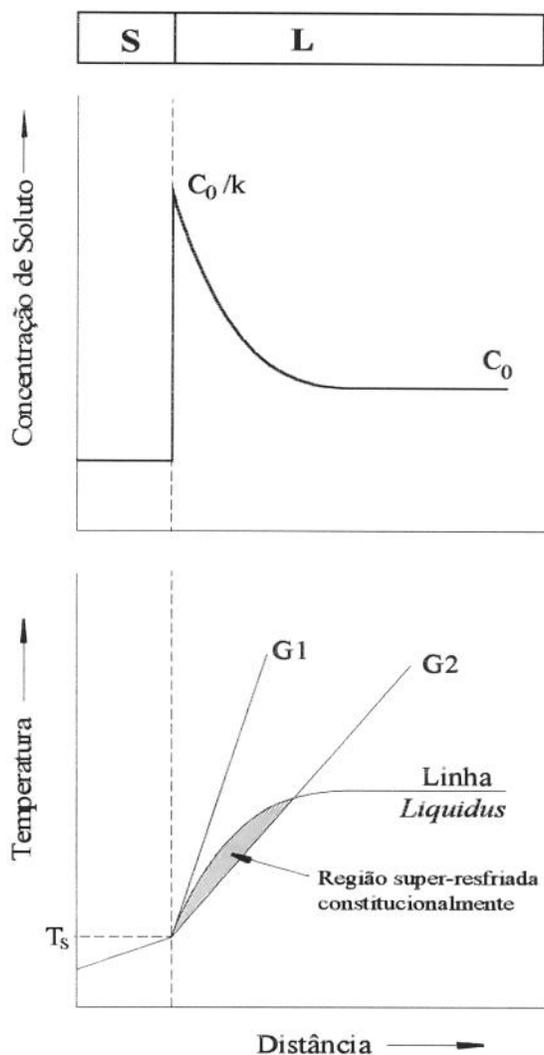


Figura 2.5- Super-resfriamento constitucional provocado pelo acúmulo de soluto à frente da interface sólido-líquido e pela diminuição do gradiente térmico^[22].

Aumentando-se a velocidade da interface S/L, a morfologia plana se desestabiliza gradualmente dando origem às morfologias de crescimento celular, dendrítica-celular e dendrítica. As formas planar e celular de crescimento são de difícil obtenção, restringindo-se a ligas com intervalos de solidificação estreitos (diferença de temperatura entre a linha *liquidus* e *solidus* do diagrama de equilíbrio) e demandando um rigoroso controle das condições térmicas^[23]. Nos lingotes industriais, o crescimento dendrítico é o mais freqüentemente observado.

O crescimento dendrítico é caracterizado por um forte caráter cristalográfico, ou seja, apresenta certas direções cristalográficas que são mais favoráveis do ponto de vista do crescimento cristalino. Esse fato confere ao modo dendrítico de crescimento uma morfologia bastante complexa, com ramificações primárias, secundárias, terciárias etc. A figura 2.6 mostra um desenho esquemático da morfologia de crescimento dendrítico, onde são apresentadas três ramificações dendríticas primárias, com ramificações secundárias e terciárias. Nota-se que, para o caso de sistemas cristalinos cúbicos, as ramificações secundárias desenvolvem-se perpendicularmente às ramificações primárias, bem como as terciárias desenvolvem-se perpendicularmente às secundárias e assim por diante. Nesse tipo de morfologia, pode-se definir os espaçamentos entre as ramificações de mesma ordem, denominados de espaçamentos primário (λ_1), secundário (λ_2), terciário (λ_3) e assim sucessivamente. A figura 2.6 apresenta ainda o aspecto da seção transversal da dendrita em vários pontos sucessivos a partir de seu extremo. O crescimento dendrítico, como apresentado na figura 2.6, é característico de um processo de solidificação unidirecional, com gradientes térmicos positivos no líquido e no sólido. Esse tipo de crescimento é denominado de crescimento controlado (*constrained dendritic growth*), onde a velocidade da ponta da dendrita é controlada pela taxa de resfriamento e pelo gradiente térmico no líquido. No caso de um crescimento dendrítico num metal líquido super-resfriado, com gradientes térmicos negativos, o crescimento ocorre de forma equiaxial, ou seja, as ramificações primárias avançam nas três direções. Essa situação de crescimento é denominada de crescimento livre (*unconstrained dendritic growth*), onde a velocidade de crescimento é dada pelo grau de super-resfriamento do metal líquido^[24].

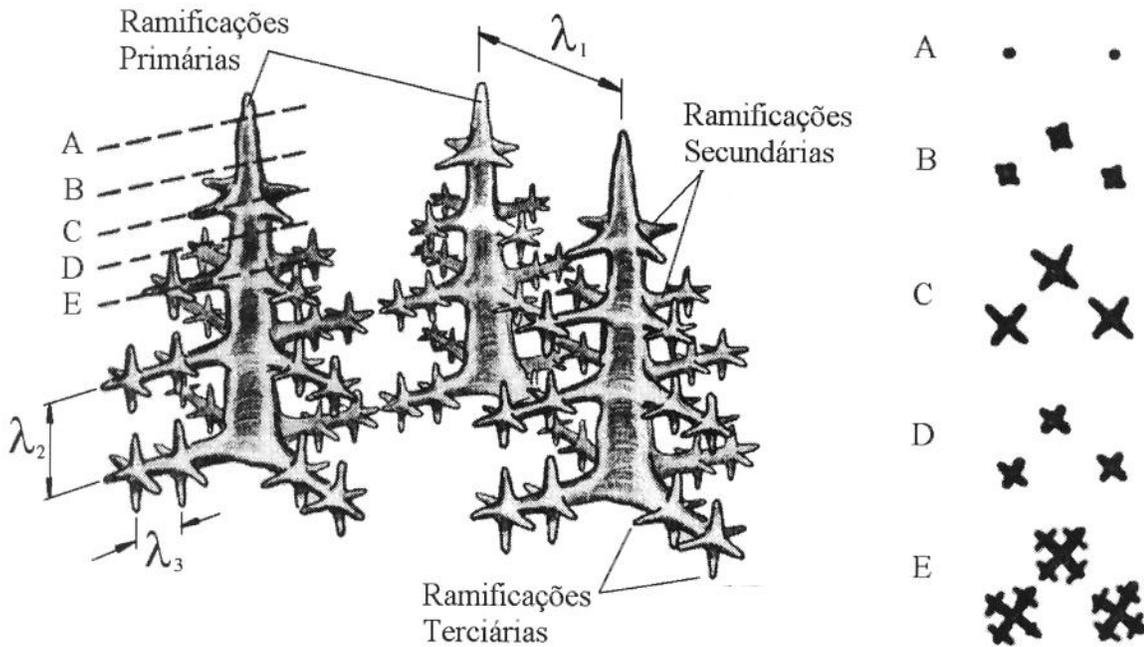


Figura 2.6 - Aspecto da morfologia de crescimento dendrítico unidirecional, com indicação dos espaçamentos dendríticos primário (λ_1), secundário (λ_2) e terciário (λ_3). As morfologias apresentadas no lado direito correspondem ao aspecto das seções transversais indicadas pelas letras maiúsculas^[25].

A morfologia dendrítico-celular, como a própria denominação indica, consiste numa soma de características das morfologias dendrítica e celular. No modo de crescimento celular várias calotas aproximadamente esféricas se projetam no líquido, caracterizando duas regiões distintas: a correspondente à ponta da calota, com temperaturas da ordem de T_L e composição do sólido kC_0 , e a região da base da calota, com temperaturas da ordem de T_S e composição C_0/k . Com o aumento da velocidade de crescimento, a ponta da calota assume uma forma “paraboloidal”, semelhante à verificada na morfologia dendrítica, caracterizando o modo dendrítico-celular. A passagem para a morfologia dendrítica de crescimento dar-se-ia com o aparecimento de ramificações laterais, características desse modo de crescimento. Essa caracterização das morfologias de crescimento é apresentada por Kurz e Trivedi^[22], em publicação relativamente recente.

Chalmers^[21], entretanto, caracteriza a morfologia dendrítica-celular diferentemente do apresentado acima, baseando-se em outra característica da morfologia celular de crescimento. Durante um processo de solidificação com crescimento celular, um grande número de células apresentam a mesma orientação cristalográfica, sendo que esse conjunto dará origem a um único grão cristalino. No caso do crescimento dendrítico

equiaxial, cada núcleo sólido formado se desenvolverá até atingir outras interfaces S/L, dando origem a um grão cristalino. Entretanto, no caso de crescimento dendrítico orientado, essa avaliação é um pouco mais complexa. Flemings^[26] considera que cada grão colunar é constituído por uma única dendrita e que o espaçamento dendrítico primário corresponde ao diâmetro médio dos grãos. Chalmers^[21], por outro lado, sugere que cada grão colunar pode ser constituído por várias dendritas celulares de mesma orientação cristalográfica, dependendo das condições de crescimento, onde o espaçamento primário corresponderia à distância média entre as dendritas celulares. Nesses termos, Chalmers define a morfologia dendrítica-celular de crescimento como sendo um tipo de crescimento celular onde cada célula apresenta características dendríticas, como por exemplo, as ramificações secundárias. Isto implica dizer que a região de grãos colunares verificada nos lingotes industriais pode apresentar morfologia dendrítica-celular ou dendrítica, dependendo das condições de solidificação.

O crescimento dendrítico pode ser classificado também em função da maneira com que o soluto é redistribuído e, conseqüentemente, da forma com que as ramificações dendríticas evoluem durante o processo de solidificação. Nessa classificação, são definidas duas formas de crescimento das ramificações dendríticas. Na primeira, denominada “tipo barra” (*rod-like*, termo empregado em inglês), a ramificação inicia seu crescimento numa determinada direção e, simultaneamente, inicia-se o processo de crescimento radial, cujo aspecto geométrico corresponde a um cilindro cujo comprimento e raio aumentam ao longo do processo de solidificação. Esse tipo de crescimento dendrítico é favorecido pelo aumento da velocidade de solidificação, sendo freqüentemente observado no crescimento dendrítico livre. Na segunda forma de crescimento, denominada “tipo placa” (*plate-like*), as ramificações dendríticas, inicialmente desenvolvidas no padrão “tipo barra”, iniciam um processo de “coalescimento”, formando placas de composição química pobre em soluto. Esse tipo de crescimento é comumente observado na região de grãos colunares de um lingote, estando associado a um crescimento dendrítico controlado. Bower et.al.^[27], analisando a redistribuição de soluto em amostras solidificadas unidirecionalmente, elaboraram uma representação esquemática das duas formas de crescimento das ramificações dendríticas. A figura 2.7 apresenta o referido esquema.

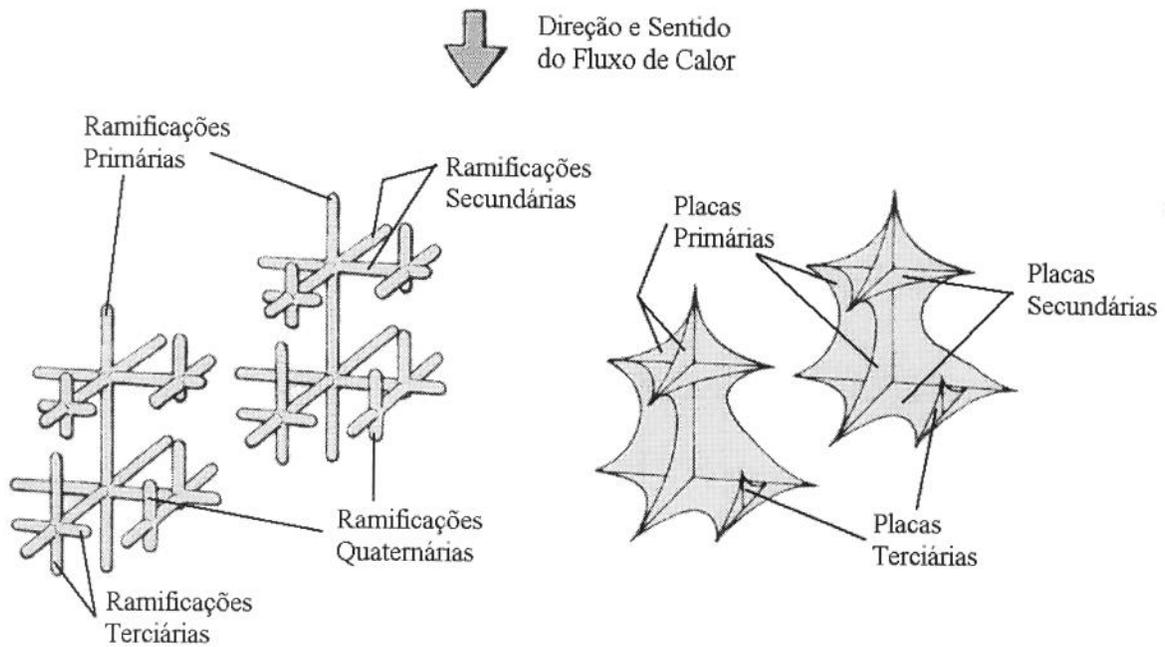


Figura 2.7 - Representação esquemática do crescimento dendrítico tipo barra e tipo placa proposta por Bower et al., com indicação das ramificações e placas dendríticas secundárias (λ_2) e terciárias (λ_3)^[27].

Os espaçamentos entre as ramificações dendríticas são dados importantes do ponto de vista tecnológico, pois estão relacionados às condições térmicas do processo de solidificação e sua evolução no tempo. Tal importância pode ser constatada quando consideradas as inúmeras pesquisas e revisões recentemente publicadas^[28,29,30], discutindo e modelando os mecanismos que definem esses espaçamentos em função das variáveis do processo. De maneira geral, temos que o espaçamento dendrítico primário (λ_1) é importante no caso de crescimento orientado, onde o aumento do gradiente térmico (G) ou da velocidade de solidificação (V) tende a diminuir tal espaçamento. Já o espaçamento dendrítico secundário (λ_2), utilizado para avaliar as condições de processo tanto no caso de crescimento orientado quanto no equiaxial, é inversamente proporcional à taxa de resfriamento \dot{T} ($G.V$) e diretamente proporcional ao tempo local de solidificação t_s . As expressões para os espaçamentos primário e secundário são do tipo:

$$\lambda_1 = A G^{-m} V^{-n} \quad \lambda_2 = B(GV)^{-n} = C(t_s)^n$$

onde: A, B e C são constantes.

A figura 2.8 resume de forma esquemática a influência dos parâmetros de processo (G e V) sobre o modo de crescimento cristalino. De forma geral, para uma mesma taxa de resfriamento \dot{T} (G.V) a diminuição do gradiente térmico ou o aumento da velocidade de solidificação favorece o crescimento dendrítico. Por outro lado, mantendo-se constante a razão entre o gradiente térmico e a velocidade de solidificação (G/V), o aumento do gradiente ou da velocidade leva a um refinamento da estrutura de solidificação, sem alteração do tipo de morfologia. Com isso, no caso de crescimento dendrítico, ocorrerá uma diminuição dos espaçamentos entre as ramificações dendríticas^[24].

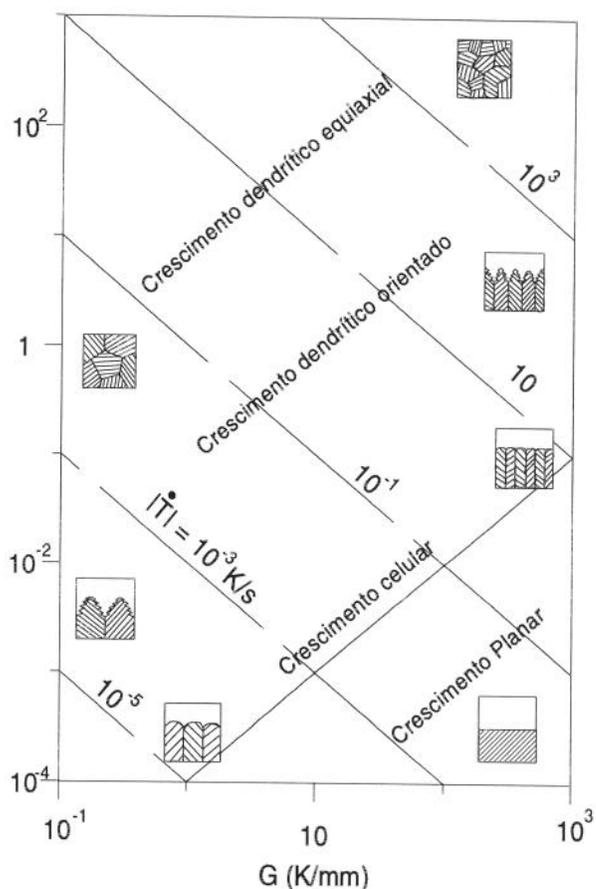


Figura 2.8- Indicação esquemática da influência do gradiente térmico (G) e da velocidade de solidificação (V) sobre a morfologia da interface S/L^[24].

O fenômeno de redistribuição de soluto que ocorre durante o processo de solidificação origina heterogeneidades químicas denominadas “segregação”. A segregação pode ocorrer ao longo de curtas distâncias, sendo então denominada de microsegregação ou ao longo de grandes distâncias, caracterizando-se como macrosegregação. No caso de estruturas de solidificação dendríticas, as microsegregações são originadas através da rejeição de soluto durante o desenvolvimento das ramificações, caracterizando os espaçamentos interdendríticos como regiões com maior quantidade de soluto. Dessa forma, a microsegregação corresponde a heterogeneidades químicas com extensões da ordem do espaçamento dendrítico. As macrosegregações ocorrem quando o soluto rejeitado à frente da interface sólido-líquido se difunde rapidamente, alterando a

composição química do líquido como um todo. Esse efeito faz com que a última porção de líquido a se solidificar, geralmente no centro e na cabeça do lingote, contenha uma quantidade de soluto mais alta, caracterizando a macrossegregação.

A microsseguração de soluto exerce grande influência nas propriedades mecânicas do material no estado bruto de fusão devido a variações microestruturais impostas pelas variações químicas, sendo via de regra indesejável. Normalmente, a microsseguração pode ser eliminada por tratamento térmico. Entretanto, o controle do processo de solidificação é extremamente importante, no sentido de garantir espaçamentos dendríticos os mais finos possíveis, já que a homogeneização química por tratamento térmico ocorre por difusão, ou seja, quanto maiores as distâncias envolvidas maiores serão os tempos necessários para atingir um determinado nível de homogeneização.

Em termos da influência dos parâmetros de processo sobre a microsseguração, verifica-se que, para o caso de crescimento dendrítico equiaxial, a microsseguração aumenta com a taxa de resfriamento. Já no caso de crescimento unidirecional, o aumento da taxa de resfriamento diminui o grau de microsseguração^[31]. Outro fator que influencia o grau de microsseguração e sua relação com os parâmetros de processo é a difusão de retorno que ocorre no sólido, junto à interface sólido-líquido. Quando o soluto possui uma alta difusividade no estado sólido, quanto menor for a velocidade de deslocamento da interface S/L, maior a tendência de uma solidificação em condições de equilíbrio e menor a microsseguração final. Entretanto, velocidades de solidificação pequenas tendem a apresentar uma estrutura de solidificação mais grosseira, dificultando a eliminação da microsseguração por tratamento térmico. Por outro lado, se a difusão de retorno é restrita, um aumento na velocidade de solidificação é preferível, no sentido de produzir uma estrutura de solidificação fina.

Microsegregação nos aços *Maraging*.

Diversas pesquisas^[32-37] comprovaram a ocorrência de microsegregação de elementos de liga nos aços *Maraging*, tanto em lingotes como em cordões de solda. Os principais elementos microsegregados nas ligas 18%Ni são o níquel, o molibdênio e o titânio. No estado bruto de fusão, as variações microestruturais provocadas pela microsegregação acarretam grandes perdas nas propriedades mecânicas.

A alteração microestrutural mais significativa é o aparecimento de fase austenítica nos espaços interdendríticos. Como mencionado no item 2.1.2, os elementos de liga dos aços *Maraging* possuem grande influência nas temperaturas de transformação de fase no estado sólido. Todos os elementos normalmente microsegregados tendem a baixar essas temperaturas, sendo que, conforme o grau de microsegregação, as temperaturas Ms e Mf de transformação martensítica podem ficar abaixo da temperatura ambiente nas regiões microsegregadas, dando origem à fase austenítica retida. As variações provocadas nas temperaturas As e Af de transformação austenítica afetam diretamente o processo de envelhecimento. Nas regiões microsegregadas, a quantidade maior de elementos estabilizadores da austenita aceleram o processo de reversão durante o tratamento de envelhecimento, dando origem à fase austenítica revertida^[13,32-34,37].

As ilhas de austenita, regiões onde ocorre a estabilização da fase austenítica, exercem grande influência sobre as propriedades mecânicas. Qualquer precipitação de intermetálicos que venha a ocorrer durante o envelhecimento nessas regiões, não será capaz de promover endurecimento, devido a ausência de fase martensítica e a maior solubilidade de elementos de liga nessa fase. A influência desses pontos de menor resistência mecânica (menor dureza) sobre as propriedades mecânicas é função de sua fração volumétrica.

Outro efeito da microsegregação sobre as propriedades mecânicas dos aços *Maraging*, mais especificamente em relação à tenacidade à fratura no estado envelhecido, está relacionado com a distribuição heterogênea dos elementos de liga que formam precipitados intermetálicos endurecedores. Como pode ser observado nas tabelas 2.4 e

2.5, as alterações nas propriedades desse tipo de material são feitas essencialmente através do ajuste da composição química. Na tabela 2.5 é evidente a influência da mudança de composição química sobre a tenacidade à fratura. Considerando um aumento contínuo de concentração dos elementos microsegregados (que também são os principais formadores de intermetálicos) do centro de uma ramificação dendrítica até o centro de uma ilha de austenita, deve-se esperar diferentes valores de tenacidade à fratura, que diminuirão continuamente do centro da ramificação dendrítica até a interface da ilha de austenita, aumentando repentinamente com a mudança de fase. Nesse sentido, as regiões próximas às interfaces das ilhas de austenita e aquelas que possuem composição química similar, possuem uma tenacidade mais baixa que o restante da matriz, formando caminhos preferenciais para a propagação de trincas. Esse comportamento foi verificado por Cox et al.^[32,37] através de ensaios de tenacidade à fratura em cordões de solda e chapas laminadas a partir de lingotes sem tratamento térmico de homogeneização.

Processos de fusão e refusão utilizados para os aços *Maraging*.

Os aços *Maraging*-18%Ni são produzidos normalmente por dupla fusão, através do emprego de um forno de indução a vácuo (VIM) e de um forno de refusão para refino. A fusão sob vácuo é preferida por proporcionar melhor controle dos teores de elementos residuais, mantendo-os nos níveis mais baixos possíveis a fim de garantir boa tenacidade. Além disso, a presença de elementos altamente reativos dentre os elementos de liga, como o titânio e o alumínio, implica num controle mais cuidadoso dos teores de oxigênio e nitrogênio, com o intuito de minimizar o nível de inclusões.

O refino através da refusão tem um papel fundamental no processamento da liga. Atualmente, existem quatro processos normalmente utilizados para a produção de lingotes para forjamento: a refusão a arco sob vácuo (VAR), a refusão por eletroescória (ESR), a refusão por feixe de elétrons (EBR) e a refusão por plasma (PAR). O mais utilizado, no caso dos aços *Maraging*, é o processo VAR, seguido pelo ESR.

Como já foi mencionado no item 2.1.4, os elementos residuais exercem uma forte influência sobre as propriedades mecânicas dos aços *Maraging*. Além do carbono, o nitrogênio e oxigênio são altamente nocivos, em função da presença de titânio e de

alumínio dentre os elementos de liga. Nesse sentido, a refusão sob vácuo (VAR), por ser muito eficiente no controle do teor de gases, é utilizada preferencialmente. Entretanto, o avanço das tecnologias de fusão permitiu um controle muito bom dos elementos voláteis durante a primeira etapa de fusão em forno de indução a vácuo (VIM), possibilitando o emprego de processos realizados sob pressão atmosférica, como é o caso do processo por eletroescória (ESR)^[38,39].

Processo de refusão por eletroescória.

A figura 2.9 apresenta uma ilustração esquemática do processo de refusão por eletroescória. Basicamente, o processo envolve quatro componentes: um transformador de alta potência; o lingote a ser refundido, normalmente chamado de eletrodo; a escória, composta de uma mistura de pós à base de cálcio, flúor, titânio, alumínio, silício; e uma lingoteira com paredes e base refrigeradas. O processo consiste em submeter o conjunto eletrodo-escória a uma corrente elétrica de alta intensidade que, através de efeito *Joule*, aquece e funde a escória, cujo ponto de fusão é menor que o da liga. Com o superaquecimento do banho de escória líquida, a superfície do eletrodo em contato com as regiões mais quentes do banho começa a fundir-se, gotejando dentro da lingoteira. No início do processo, o metal líquido é rapidamente solidificado, devido a alta extração de calor pela lingoteira. Entretanto, logo é formado uma poça de metal líquido superaquecido pelo banho de escória e a solidificação desenvolve-se através da extração de calor dessa poça^[38,39].

O processo de refusão tem dois objetivos principais: o refino da liga, no sentido de atingir as menores quantidades possíveis de elementos residuais e o controle das condições de solidificação, visando minimizar os defeitos de solidificação e os problemas relacionados à macro e à microsegregação de elementos de liga.

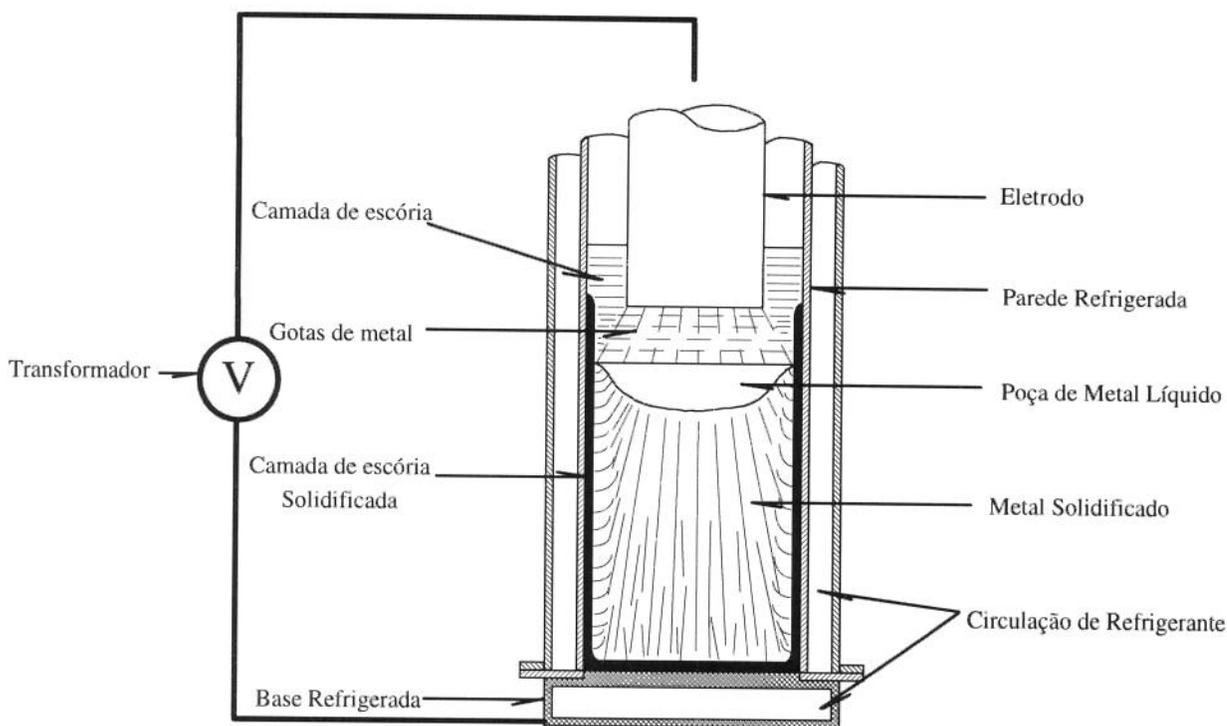


Figura 2.9 - Desenho esquemático simplificado das principais partes do processo de refusão por eletroescória^[42].

No processo por eletroescória, os elementos altamente reativos que constituem a escória fundida, são os responsáveis pelo refino da liga. A composição química da escória é definida em função do material a ser refundido, visando otimizar o refino sem, no entanto, alterar a composição dos elementos de liga. As condições de processo, tais como a profundidade da poça de escória fundida e a taxa de fusão, influenciam diretamente no refino, existindo um compromisso entre a qualidade e a produtividade^[38].

Diversos parâmetros devem ser controlados durante a refusão por eletroescória, principalmente a quantidade de energia introduzida no sistema, a taxa de fusão e a profundidade da poça de escória fundida. A variação desses parâmetros afeta diretamente a profundidade e a forma da poça de metal líquido, que constituem parâmetros importantes no controle da estrutura de solidificação^[40,41,42].

A corrente imposta ao sistema, associada à quantidade de escória, define a temperatura da escória líquida que, por sua vez, estabelece a taxa de fusão da ponta do eletrodo. O aumento da corrente no sistema implica no aumento da taxa de fusão, aumentando a profundidade da poça de metal líquido. Entretanto, se a corrente for mantida constante, a taxa de fusão aumentará continuamente a partir do início do processo. Esse fato está relacionado às perdas de energia através das paredes do molde

refrigerado, que são maiores no início do processo. Nesse sentido, para que se minimize a variação da profundidade da poça de metal líquido, é necessário reduções de corrente, no sentido de se manter constante a taxa de fusão^[40].

Estrutura de solidificação em lingotes refundidos por eletroescória.

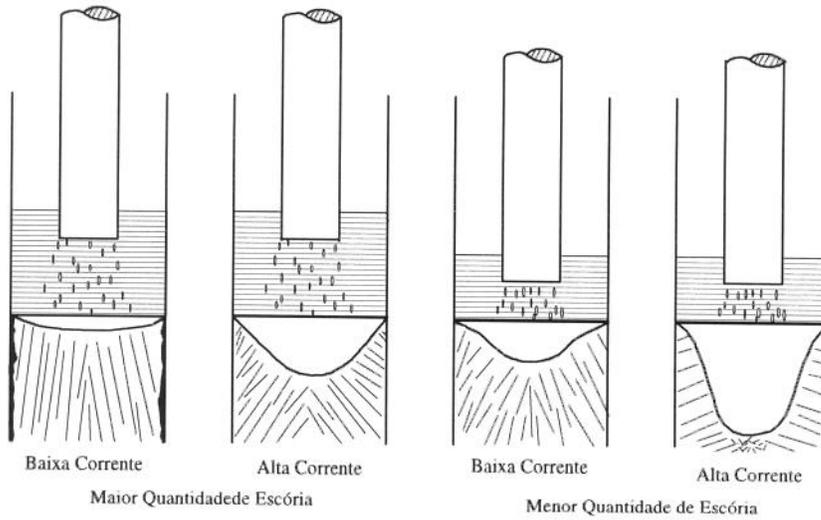
A estrutura de solidificação num lingote refundido por eletroescória é orientada e, via de regra, apresenta crescimento do tipo dendrítico-celular. O caráter celular dessa estrutura depende das condições impostas por esse processo e do tipo de liga. A macroestrutura desses lingotes é constituída de grãos colunares cuja direção é aproximadamente perpendicular às linhas isotérmicas correspondentes às temperaturas T_L e T_S . Essas linhas definem a profundidade e a forma da poça de metal líquido e da zona pastosa. Como o metal refundido se solidifica dentro de uma lingoteira de paredes e bases refrigeradas, essas profundidades variam continuamente de um valor máximo no centro do lingote para um valor mínimo junto às paredes da lingoteira.

De forma geral, a macroestrutura desejada para os lingotes refundidos é a de grãos colunares orientados o mais verticalmente possível^[39]. Entretanto, isso nem sempre é possível. Como já foi mencionado, a orientação dos grãos é função das linhas isotérmicas de solidificação, que estão associadas à forma da poça de metal líquido. Nesse sentido, quanto mais rasa for essa poça, mais verticalmente os grãos colunares irão desenvolver. Entretanto, a profundidade dessa poça está ligada à quantidade de energia introduzida no sistema (mais diretamente à corrente) e, conseqüentemente, à temperatura da escória e à taxa de fusão. É necessário, então, uma taxa de fusão pequena para se obter poças de metal líquido rasas. Porém, surge aqui a questão da viabilidade econômica e da relação custo-benefício. Além disso, as temperaturas mais baixas do banho de escória, necessárias para controlar a taxa de fusão, acarretam uma camada, grosseira e de espessura heterogênea, de escória sólida entre a parede da lingoteira e o lingote solidificado, resultando num mau acabamento do lingote refundido. Essa camada de escória limita também a quantidade de calor extraído pelas paredes da lingoteira, levando a um direcionamento da extração de calor pela base da lingoteira, favorecendo o crescimento vertical.

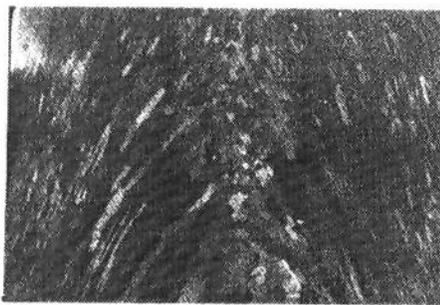
No outro extremo, utilizando uma taxa de fusão alta, a profundidade da poça de metal líquido aumenta e a camada de escória sólida, junto à parede do lingote, diminui. Essas condições levam à formação de grãos colunares mais inclinados em direção ao

centro do lingote e, em certos casos, à formação de grãos equiaxiais nessa região. Um dos principais problemas relacionados a altas taxas de fusão é a forte movimentação do metal líquido, devido à convecção associada aos altos gradientes térmicos. Essa forte movimentação do líquido é associada à ocorrência de macrossegregação no centro do lingote^[43-45] e à formação de defeitos tipo “Freckles”, que consistem em zonas de alta segregação esparsas ao longo do lingote^[46]. A figura 2.10(a) apresenta de forma esquemática a influência dos parâmetros de processo sobre a profundidade da poça de metal líquido e, conseqüentemente, sobre a orientação dos grãos colunares. A figura 2.10(b) apresenta duas macrografias de lingotes refundidos com diferentes taxas de fusão.

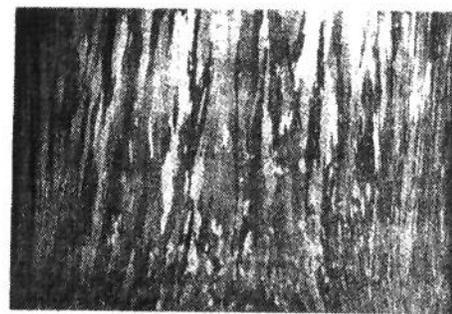
(a)



(b)



Alta taxa de fusão



Baixa taxa de fusão

Figura 2.10 (a) Influência dos parâmetros de processo sobre a profundidade da poça de metal líquido e a orientação dos grãos colunares^[42]. (b) Aspecto da macroestrutura de dois lingotes de 432mm, refundidos por eletroescória com taxas de fusão diferentes^[46].

A variação do gradiente térmico entre a região central do lingote e a região junto à parede da lingoteira acarreta uma variação dos espaçamentos dendríticos ao longo dessas regiões. A região central, devido ao menor gradiente térmico, tende a apresentar uma estrutura de solidificação mais grosseira, com espaçamentos dendríticos maiores. Da mesma forma, à medida em que a poça de metal líquido se distancia da base refrigerada, a estrutura de solidificação tende a se tornar mais grosseira.

2.2.2 Tratamento Térmico de Homogeneização

Introdução.

A microsegregação interdendrítica originada durante o processo de solidificação pode ser minimizada, na maioria dos casos, através de um tratamento térmico de homogeneização. Esse tratamento consiste em manter o material microsegregado a uma temperatura próxima à temperatura de fusão, por longos períodos de tempo. Através do processo de difusão interatômica, a homogeneização ocorre através do fluxo de átomos das regiões de alta concentração para as de baixa concentração de soluto. Entretanto, para que isso aconteça, a temperatura de tratamento deve ser tal que, para a composição nominal da liga, a situação de equilíbrio seja a solução sólida dos elementos microsegregados.

O processo de difusão é ativado termicamente, sendo que a rapidez de difusão dos átomos é diretamente proporcional à temperatura. A primeira lei de Fick estipula que, para uma determinada temperatura, o fluxo de átomos (J) numa determinada direção é função do gradiente de concentração do soluto ($\partial C/\partial x$) e do coeficiente de difusão (D) dos átomos de soluto. De uma forma geral, a lei estabelece que:

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.1) \quad \text{com: } D = D_0 \exp \left(\frac{-Q}{RT} \right) \quad (2.2)$$

onde D_0 e Q são constantes. Para o caso de regime permanente, a concentração de soluto num determinado ponto do material é constante. Porém, na maioria dos casos e também

no caso da homogeneização de microsegregação interdendrítica, a difusão não acontece em regime permanente, sendo que o gradiente de concentração varia continuamente ao longo do tempo, a partir do início do processo. A segunda lei de Fick estabelece que a variação da concentração de soluto no tempo, para um determinado ponto, é dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (2.3)$$

Nesse sentido, para que possamos avaliar matematicamente o processo de homogeneização, é necessário conhecer o coeficiente de difusão dos átomos de soluto. O coeficiente de difusão, como foi visto na equação 2.2, é função da energia térmica do sistema (RT) e da energia de ativação (Q). Porém, a variação da concentração de soluto, bem como o número de elementos de liga, no caso de ligas ternárias e quaternárias, também influenciam os valores do coeficiente de difusão. A dificuldade em se avaliar o comportamento do coeficiente de difusão, em ligas mais complexas, acarreta limitações no desenvolvimento matemático.

Uma outra condição para o desenvolvimento matemático é a necessidade de se conhecer como o soluto está distribuído, de forma a se determinar os gradientes de concentração. No caso de solidificação através de crescimento dendrítico, a complexidade dessa morfologia torna praticamente impossível uma definição matemática do perfil de concentração. Nesse sentido, é necessário adotar modelos mais simplificados, baseados em algumas características da distribuição do soluto. Na continuação, serão apresentados resumidamente dois modelos citados na literatura, envolvendo considerações unidimensionais e bidimensionais.

Modelo unidimensional.

Kurz e Fischer^[24] resumem de forma relativamente simples o modelo unidimensional para avaliar analiticamente a homogeneização. Como condição, o modelo considera que o soluto está predominantemente microsegregado ao longo dos braços dendríticos secundários e que o fluxo de difusão está restrito a uma única direção, perpendicular à direção de crescimento dos braços dendríticos. O perfil de concentração

do soluto ao longo dos braços dendríticos pode ser descrita aproximadamente pela equação de Scheil, que equaciona a redistribuição de soluto durante a solidificação. A figura 2.11 apresenta esquematicamente a variação da concentração de soluto baseado nessa equação.

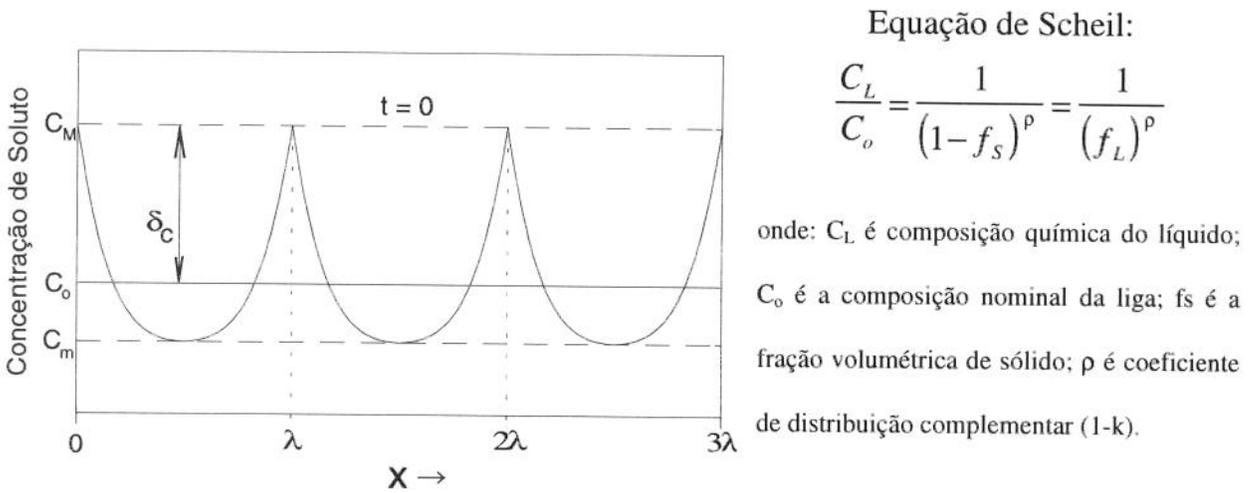


Figura 2.11 - Perfil de distribuição da concentração de soluto em função da distância^[24], e a equação de Scheil que descreve aproximadamente tal distribuição no intervalo $n\lambda/2$ e $(n+1)\lambda/2$

Uma solução da equação 2.3 envolve tanto uma função cíclica quanto uma exponencial, relacionadas com o perfil de concentração e com o efeito do tempo de homogeneização, respectivamente. Assim, uma solução para a equação 2.3 pode ter a seguinte forma:

$$C = C_o + \delta_c \exp(at) \cos(bx) \tag{2.4}$$

onde: δ_c é a amplitude de variação de concentração, figura 2.11.

Utilizando-se a equação 2.4 na equação 2.3 e aplicando-se condições de contorno, pode-se chegar a uma solução geral final, do tipo:

$$C = C_o + \delta_c \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{\lambda^2} t\right) \cos\left(\frac{n \pi x}{\lambda}\right) \tag{2.5}$$

A equação 2.5 é válida para o caso da distribuição de concentração de soluto inicial ($t = 0$) ser senoidal. Entretanto, pelo fato da equação 2.3 ser linear, pode-se aplicar a

técnica de análise de Fourier, que leva a uma solução para qualquer distribuição inicial de soluto descrita por $f(x)$, da forma:

$$C = C_o + \left[\left(\frac{2}{\lambda} \right) \sum_{n=1, \dots, i} \exp \left(-D \frac{n^2 \pi^2}{\lambda^2} t \right) \cos \left(\frac{n \pi x}{\lambda} \right) \int_0^\lambda f(x) \cos \left(\frac{n \pi x}{\lambda} \right) dx \right] \quad (2.6)$$

A equação 2.6 é a mais indicada para tratar problemas de distribuição de concentração de soluto do tipo apresentado na figura 2.11. Entretanto, o modelo unidimensional tem uma aplicação muito restrita, pois a distribuição de concentração de soluto geralmente é muito mais complexa.

A partir desse desenvolvimento analítico, é definido um tempo de homogeneização característico, denominado tempo de relaxação τ definido pela expressão:

$$\tau = \frac{\lambda^2}{n^2 \pi^2 D} \quad (2.7)$$

Num tratamento térmico de homogeneização, após o tempo de relaxação, a microsegregação é reduzida em 63%.

Outro parâmetro de avaliação do processo de homogeneização é o índice de microsegregação residual δ_{SR} , que indica a amplitude de variação da concentração após um determinado tempo de tratamento e pode ser calculado da seguinte forma:

$$\delta_{SR} = \frac{C_M - C_m}{C_M^o - C_m^o} \quad (2.8)$$

Onde: C_M^o é a concentração máxima de soluto antes da homogeneização; C_m^o é a concentração mínima de soluto antes da homogeneização; C_M é a concentração máxima de soluto após a homogeneização; C_m é a concentração mínima de soluto após a homogeneização;

Para o caso de uma distribuição de concentração senoidal (equação 2.5), pode-se calcular o índice de microsegregação residual e verificar que a sua variação é exponencial com o tempo, da seguinte forma:

$$\delta_{SR} = \frac{C_M - C_m}{C_M^o - C_m^o} = \exp \left(-D \frac{n^2 \pi^2}{\lambda^2} t \right) \quad (2.9)$$

Modelo bidimensional.

Para o caso de estrutura de solidificação dendrítica-celular, a aplicação de um modelo bidimensional para avaliar o processo de homogeneização proporciona uma aproximação analítica muito boa em relação aos dados experimentais. Flemings e Kattamis^[47], analisando a estrutura de solidificação, microsegregação e a homogeneização de um aço de baixa liga, AISI4340, aplicaram um modelo bidimensional para avaliar a homogeneização do níquel e do manganês.

O modelo utilizado assume, com base nas observações microestruturais, uma morfologia dendrítica idealizada, inscrita dentro de um prisma retangular cujos planos centrais ortogonais correspondem a mínima concentração de soluto e nas quatro arestas paralelas a esses planos localizam-se as máximas concentrações. Supõe-se que não haja variação de composição química e de fluxo de difusão ao longo do eixo z. Essa morfologia está representada esquematicamente na figura 2.12.

Nessa situação, a equação para a difusão em duas dimensões é dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (2.10)$$

cuja solução particular é:

$$C = (A_1 \cos \beta x + A_2 \sin \beta x)(A_3 \cos \gamma y + A_4 \sin \gamma y) \left[\exp(-D(\beta^2 + \gamma^2)t) \right] + A_5 x + A_6 y + A_7 \quad (2.11)$$

Para as condições de contorno: para $t = \infty$, $C = C_0$; para $x = 0$, $\partial C / \partial x = 0$; para $y = 0$, $\partial C / \partial y = 0$; para $x = l$, $\partial C / \partial x = 0$; para $y = l'$, $\partial C / \partial y = 0$, onde l e l' são os comprimentos do braço secundário, cujo valor é aproximadamente metade do espaçamento primário, a solução pode ser escrita assim:

$$C(x, y, t) = C_0 + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \left[\exp \left(-D \left(\frac{n^2}{l^2} + \frac{m^2}{l'^2} \right) \pi^2 t \right) \cos \left(\frac{n\pi x}{l} \right) \cos \left(\frac{m\pi y}{l'} \right) K_{nm} \right] \quad (2.12)$$

$$K_{nm} = \frac{\theta}{ll'} \int_0^l \int_0^{l'} f(x, y) \cos \left(\frac{n\pi x}{l} \right) \cos \left(\frac{m\pi y}{l'} \right) dx dy \quad (2.13)$$

onde: $\theta = 4$, para $n \neq 0$ e $m \neq 0$; $\theta = 1$, para $n = 0$ e $m = 0$; $\theta = 2$, para $n = 0$ ou $m = 0$; $f(x,y)$ é a função de distribuição de concentração de soluto ao longo de x e y ; C_o é a composição média no prisma, calculada pela fórmula:

$$C_o = \frac{\int_0^l \int_0^l C^o(x,y) dx dy}{ll'} \quad (2.14)$$

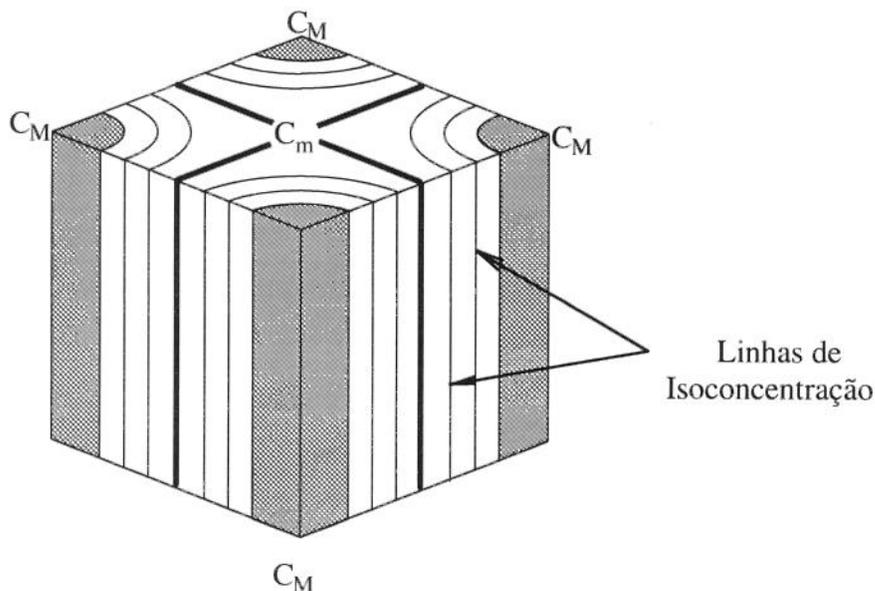


Figura 2.12 - Representação da morfologia dendrítica idealizada definida por Kattamis e Flemings para o desenvolvimento do modelo bidimensional de difusão^[47].

Aplicando o método acima, Flemings e Kattamis, utilizando o índice de microsegregação residual, compararam os resultados calculados a partir dos modelos bidimensional e unidimensional (distribuição senoidal) com os obtidos experimentalmente. Estes resultados são apresentados na figura 2.13, ao lado, para níquel, onde verifica-se que o modelo bidimensional apresentou boa concordância com os resultados experimentais.

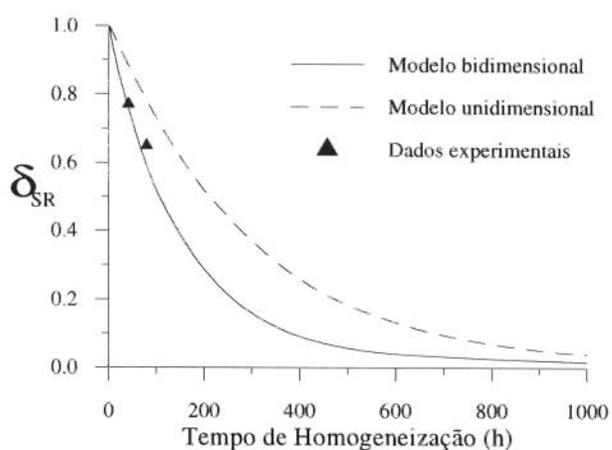


Figura 2.13 - Resultados calculados e experimentais obtidos por Flemings e Kattamis^[47].

Tratamento térmico de homogeneização e os aços *Maraging*.

Várias pesquisas foram realizadas no sentido de verificar o efeito do tratamento térmico de homogeneização sobre a microsegregação e as propriedades mecânicas dos aços *Maraging*^[32-34]. Porém, as abordagens se restringiram à determinação das máximas e mínimas concentrações de soluto, antes e depois da homogeneização, não sendo abordadas de forma direta as questões relativas à estrutura de solidificação e sua influência sobre os processos de redistribuição de soluto durante a solidificação e durante a homogeneização. Além disso, a literatura consultada não ofereceu informações sobre essa questão, para o caso de lingotes refundidos.

Cox et al.^[32] estudaram o efeito do tratamento térmico de homogeneização e da conformação mecânica sobre a microsegregação e as propriedades mecânicas em lingotes de aço *Maraging* grau 1700MPa, fundidos por indução a vácuo (VIM). A avaliação da microsegregação em função do tempo de homogeneização foi feita através do cálculo do índice de microsegregação residual. A figura 2.14(a) apresenta os resultados obtidos nessa pesquisa.

De forma geral, segundo os resultados da pesquisa feita por Cox, o molibdênio é o elemento mais microsegregado durante a solidificação, atingindo variações de até 5% em peso. Porém, em termos de desvio de composição, o titânio é o que apresenta maior índice de microsegregação (C_M/C_m), atingindo composições máximas de até sete vezes a composição mínima. O efeito da homogeneização apresentado na figura 2.14(a) nos mostra que a microsegregação diminui muito rapidamente nas primeiras horas de tratamento. Se utilizarmos a escala logarítmica para os dados da referida figura verificaremos que o comportamento da taxa de homogeneização não é exponencial, como mostra a figura 2.14(b), de forma que não é possível utilizar a equação 2.9, baseada no modelo unidimensional.

Uma das dificuldades de se aplicar modelos matemáticos para avaliar a homogeneização dos aços *Maraging* consiste na falta de dados relativos aos coeficientes de difusão dos elementos microsegregados numa liga quaternária desse tipo.

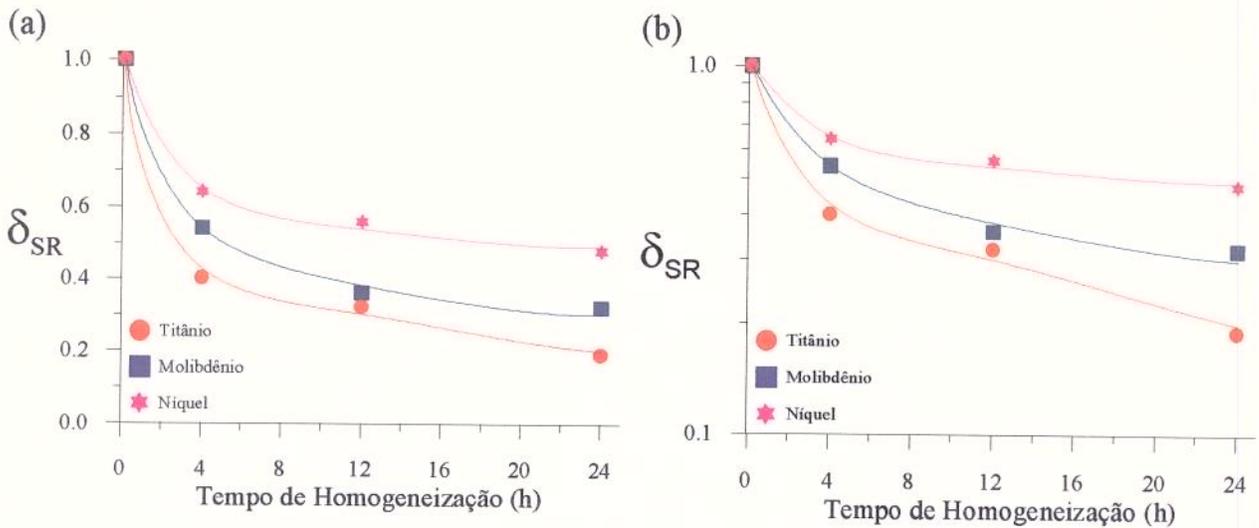


Figura 2.14 - Resultados experimentais obtidos por Cox et. al.^[32] sobre o efeito do tratamento térmico de homogeneização sobre a microsegregação. (a) Escala linear. (b) Escala logarítmica.

2.2.3 Conformação Mecânica.

Introdução.

A conformação mecânica é a etapa de processamento dos materiais que visa conformar o lingote obtido por fusão ou por sinterização, nas formas apropriadas para a utilização. Além disso, outra de suas finalidades é promover a “quebra” da estrutura de solidificação do lingote através de deformações intensas, a quente e/ou a frio, dependendo da forma final e do tipo de material.

É de conhecimento geral que a deformação plástica a quente contribui para a melhoria das propriedades mecânicas, sendo essa contribuição proporcional ao grau de deformação aplicado. Essa otimização das propriedades mecânicas está associada a uma melhor distribuição das inclusões, bem como a uma mudança na forma destas, devido ao fluxo plástico imposto pela deformação. No que diz respeito a microsegregação, o efeito benéfico da conformação mecânica é um assunto um tanto controverso, estando relacionado diretamente com o tipo de liga e com vários parâmetros de processamento.

Weinberg e Buhr^[48] estudando a homogeneização do aço AISI4340, concluíram que a deformação prévia à homogeneização tem pouca influência sobre a taxa de homogeneização. Cole^[25], abordando as origens das heterogeneidades e o controle via solidificação, discute que as mudanças no padrão de microsegregação (diminuição da distâncias entre as máximas e mínimas concentrações) impostas pela deformação plástica pode ter influência marcante na homogeneização. Mori^[49] e Falleiros^[50] pesquisando a relação entre a homogeneização e os eventos de recristalização e crescimento de grão em alumínio deformado a frio, observaram qualitativamente regiões homogeneizadas através da migração de contornos de grão. Nogueira^[51], em trabalho recente avaliou a influência da deformação a frio e da recristalização sobre a microsegregação de uma liga Cu-Ni, concluindo que existe um discreto aumento na taxa de homogeneização.

Conformação Mecânica dos aços *Maraging*.

Nos últimos 15 anos, as pesquisas sobre aços *Maraging* se voltaram para o desenvolvimento de novas ligas e aprimoramento do tratamento termomecânico^[5,6]. A laminação controlada, tanto a quente quanto a frio, pode garantir limites de escoamento acima de 3 GPa, nos caso de ligas com 13%Ni-15Co-10Mo^[52,53]. No caso das ligas comerciais, laminações a frio associadas a tratamentos térmicos de recuperação (austenitização sem recristalização) permitem um ganho de tenacidade, sem prejuízo da resistência à tração^[54,55].

Uma das principais preocupações durante a conformação mecânica a quente dos aços *Maraging*-18%Ni é a fragilização, que ocorre na faixa de temperatura entre 900°C e 1050°C, pela precipitação de filmes de carboneto de titânio nos contornos de grão austenítico^[56-62]. Duas possibilidades são plausíveis para minimizar o problema: a primeira consiste em terminar a conformação a uma temperatura acima de 1050°C e resfriar o material rapidamente. A segunda possibilidade resume-se em terminar a conformação em torno dos 850°C. A deformação imprimida na faixa de precipitação e uma posterior recristalização garantem a esferoidização do filme de TiC e a limpeza dos contornos de grão. Entretanto, não foram localizados na literatura dados muito precisos a

respeito desse último processamento, sabendo-se apenas que o grau e a taxa de deformação são parâmetros importantes. Há uma terceira opção, mas de aplicação industrial restrita, que consiste em se fazer um tratamento de solubilização desse filme de TiC a 1200°C. O tamanho de grão grosseiro, resultante desse tratamento, seria reduzido por várias austenitizações seqüenciais. A literatura mostra que reduções de tamanhos de grão de ASTM 2 para ASTM 7 são possíveis através desse tipo de tratamento^[63,64].

Com relação ao efeito da conformação mecânica sobre o grau de microsegregação, no caso dos aços *Maraging*, Cox et al.^[32] observaram que após laminações a quente, com reduções da ordem de 90%, os índices de microsegregação do titânio, do molibdênio e do níquel eram da ordem daqueles obtidos após 4 horas de tratamento térmico de homogeneização. Entretanto, a seqüência de laminação utilizada e os tempos de permanência do material nas temperaturas de encharque e de laminação não são mencionados pelos pesquisadores. Esses dados são importantes pois permitem avaliar a origem principal da homogeneização ocorrida.

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O trabalho foi realizado utilizando-se um lingote-teste do aço *Maraging* grau 1900 MPa, fornecido pela Indústrias Villares S.A. Este lingote foi preparado inicialmente em forno de indução a vácuo e posteriormente refundido pelo processo eletroescória.

O lingote foi fornecido com as dimensões indicadas na figura 3.1. Segundo o fornecedor, o material já tinha sofrido um descarte de 10cm do pé do lingote, bem como havia sido retirada uma calota na região do meio-raio para fins de arquivo do teste de fundição realizado. Informações técnicas a respeito do processo de fusão foram consideradas de interesse restrito, não tendo sido fornecidas com o material.

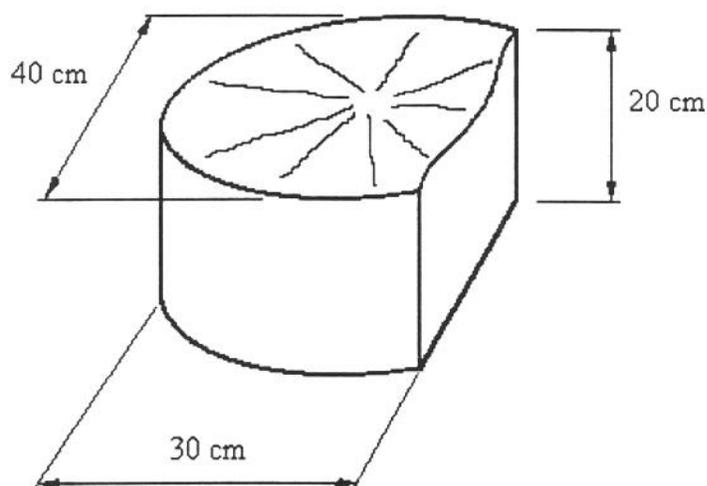


Figura 3.1 - Dimensões do lingote-teste obtido por eletroescória.

3.2 Análise Química

As análises químicas realizadas em amostras retiradas do lingote foram feitas pelo processo de Fluorescência de raios-X, em equipamento marca Phillips, modelo X'Unique-Uniquant Analyzer, utilizando-se padrões internacionais. Os elementos alumínio e boro foram analisados pela técnica de espectrometria por plasma, em equipamento marca ARL, modelo 3410. Para os elementos carbono e enxofre foi utilizada técnica de análise por combustão, num equipamento marca Leco, modelo CS-444.

3.3 Análise Microestrutural

A análise microestrutural foi efetuada com auxílio das seguintes técnicas: microscopia ótica, metalografia quantitativa, microscopia eletrônica de varredura e ensaios de microdureza.

3.3.1 Microscopia Ótica

As caracterizações foram feitas em microscópio ótico marca Reichert-Jung, modelo PolivarMet.

As amostras foram preparadas de forma tradicional, com embutimento a quente, lixamento até grana 600 e polimento com pasta de diamante de 6, 3 e 1 μ m e acabamento final com abrasivo OPS, à base de sílica coloidal.

Foram utilizados vários reagentes químicos, de acordo com o estado do material, solubilizado ou envelhecido, segundo a característica microestrutural que interessava revelar. A tabela 3.1 apresenta a lista desses reagentes, bem como a finalidade com que eram empregados. Os números entre parênteses indicam a numeração do reagente segundo a norma ASTM E407-70.

Tabela 3.1 - Reagentes químicos utilizados para revelar a microestrutura do aço *Maraging*.

Reagente	Composição	Condições de ataque	Finalidade
1- Cloreto Férrico I (100)	10g FeCl ₃ 100ml H ₂ O	Temperatura 25°C 5 a 10 s, por imersão ou fricção.	Revelar as placas martensíticas e contornos de grão austenítico para amostras solubilizadas, e austenita revertida em amostras envelhecidas.
2 -Cloreto Férrico II (40)	5g FeCl ₃ 15ml HCl 60ml Etanol	Temperatura 25 C 5 a 15s, por imersão.	Revelar a estrutura martensítica em amostras envelhecidas e solubilizadas.
3 - Ácido Crômico(83)	10g CrO ₃ 100 ml H ₂ O	Temperatura 25°C 6 volts, 1A/cm ² .	Revelar contornos de grão austenítico em amostras envelhecidas.
4- Reagente para deposito de sulfetos	10g K ₂ S ₂ O ₅ 15g NaHSO ₃ 500ml H ₂ O	Temperatura: 25°C 1 a 6 minutos, por imersão.	Revelar a estrutura de solidificação em amostras solubilizadas.

3.3.2 Metalografia Quantitativa

A metalografia quantitativa foi utilizada para determinar o tamanho de grão austenítico das tiras laminadas a quente e das tiras laminadas a frio com tratamento térmico de recristalização.

Para a determinação do tamanho de grão, as medidas seguiram procedimento do intercepto tri-circular estipulado pela norma ASTM E112-87. Esse procedimento consiste em sobrepor três circunferências concêntricas sobre fotografias, no caso obtidas por microscopia ótica, e verificar a quantidade de intercepções entre as circunferências e os contornos de grão. A medida final do tamanho de grão é obtida utilizando as figuras 7 e 9 da citada norma.

Em todas as amostras analisadas foram realizadas cinco medidas de campos aleatórios e calculados média e desvio padrão.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram feitas num microscópio marca Jeol, modelo JXA-6400, equipado com espectrômetros de dispersão de comprimento de onda (WDS).

Basicamente, as análises por essa técnica consistiram na caracterização da inclusões e na determinação das concentrações dos elementos de liga por microanálise de raios-X, para a determinação de índices de microsegregação.

No caso da determinação do grau de microsegregação, as microanálises de raios-X foram feitas utilizando-se o sistema WDS, com padrões puros e certificados. Dispondo de um sistema computadorizado, as análises foram feitas de forma automatizada, garantindo uma boa reprodutibilidade. Ainda como parte do sistema, todas as análises sofreram correção da influência do número atômico (Z), da absorção (A) e da fluorescência de raios-X (F) através do programa ZAF.

3.3.4 Ensaio de Microdureza

Os ensaios de microdureza foram realizados com penetrador piramidal tipo Knoop. A carga de ensaio variou de acordo com o estado do material, solubilizado ou envelhecido.

Esse tipo de ensaio foi realizado como técnica complementar para a verificação de variação de composição e/ou fases, através da montagem de perfis.

O equipamento utilizado foi um microdurômetro marca Wolpert, modelo V-Testor2, sendo utilizada como base de referência a norma ASTM E384-84.

3.4 Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos de homogeneização foram realizados a 1200°C, em forno tipo mufla, sendo que todas as amostras foram encapsuladas visando minimizar a oxidação superficial.

Seis tempos de tratamento foram fixados para avaliar o comportamento da microsegregação: 1, 3, 6, 12, 24 e 48 horas. Em cada amostra foram determinados os índices de microsegregação, como indicado no item 3.5.

Os tratamentos térmicos de envelhecimento foram realizados na temperatura padrão indicada na literatura para a liga de estudo, ou seja, $480^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 3 horas, com resfriamento ao ar.

Nas amostras laminadas a frio foram realizados, previamente ao envelhecimento, tratamentos térmicos de recristalização a 870°C por 1 hora.

3.5 Microsegregação

Para a avaliação do grau de microsegregação, bem como da influência do tratamento térmico de homogeneização, foram utilizados três indicadores denominados índice de microsegregação, índice relativo de microsegregação e índice de microsegregação residual, definidos conforme as fórmulas abaixo.

$$\text{Índice de Microsegregação: } I_S = \frac{C_M}{C_m}$$

Onde: C_M é a concentração máxima e C_m é a concentração mínima.

$$\text{Índice Relativo de Microsegregação: } I_{RS} = \frac{C_i}{C_m}$$

Onde: C_i é a concentração do elemento de interesse num ponto i qualquer; C_m é concentração mínima.

$$\text{Índice de Microsegregação Residual: } \delta_{SR} = \frac{C_M - C_m}{C_M^o - C_m^o}$$

Onde: C_M^o é a concentração máxima antes da homogeneização; C_m^o é a concentração mínima antes da homogeneização; C_M é a concentração máxima após a homogeneização; C_m é a concentração mínima após a homogeneização.

As concentrações máximas e mínimas foram determinadas através de microanálise de raios-X, de acordo com o item 3.3.3. Cada medida foi obtida através de análise pontual.

As regiões de máximas e mínimas concentrações foram reveladas através de ataques metalográficos.

Para cada amostra foram realizadas dez medidas, sendo cinco em centros dendríticos primários e cinco em espaços interdendríticos.

3.6 Conformação Mecânica

A conformação mecânica foi realizada através de laminação a quente, para a obtenção de tiras de 5mm de espessura e 110mm de largura, e laminação a frio para tiras de 1mm de espessura. A redução de espessura foi fixada em 90% a quente e 80% a frio, totalizando 98%.

Dois blocos destinados a laminação a quente, com 50mm de espessura, 100mm de largura e 140mm de comprimento, denominados 1 (com tratamento térmico de homogeneização) e 2 (no estado bruto de fusão), foram usinados a partir do lingote. A direção de laminação adotada foi paralela à direção de solidificação do lingote. O posicionamento e identificação são indicados na figura 3.2.

Após alguns testes, definiu-se a seqüência de processamento abaixo, ilustrada esquematicamente pela figura 3.3.

- I - Tratamento térmico de homogeneização a 1200°C por 48 horas, seguido de usinagem para a retirada da oxidação do bloco 1;
- II - Aquecimento dos blocos 1 (homogeneizado) e 2 (bruto de fusão) a 1200°C com encharque de 1 hora;
- III - Laminação dos blocos aquecidos em três passes de 15% de redução, até a espessura de 30mm;
- IV - Reenformamento a 1200°C por 30 minutos;

- V - Laminação do material reaquecido em três passes de 30% e um de 50% de redução, até a espessura de 5mm;
- VI - Resfriamento em água das tiras laminadas (5mm) imediatamente após o último passe.
- VII - Jateamento e decapagem de quatro amostras retiradas uma de cada extremidade das chapas laminadas a quente;
- VIII - Laminação a frio das amostras decapadas de 5mm para 1mm, em 10 passes, sem tratamento intermediário de recristalização.

Toda a laminação a quente foi realizada em laminador de porte médio, com diâmetro de rolo de 450mm e velocidade de laminação de 70 m/min. As laminações a frio foram feitas em laminador de pequeno porte com diâmetro de rolo de 133mm e velocidade de laminação de 12 m/min.

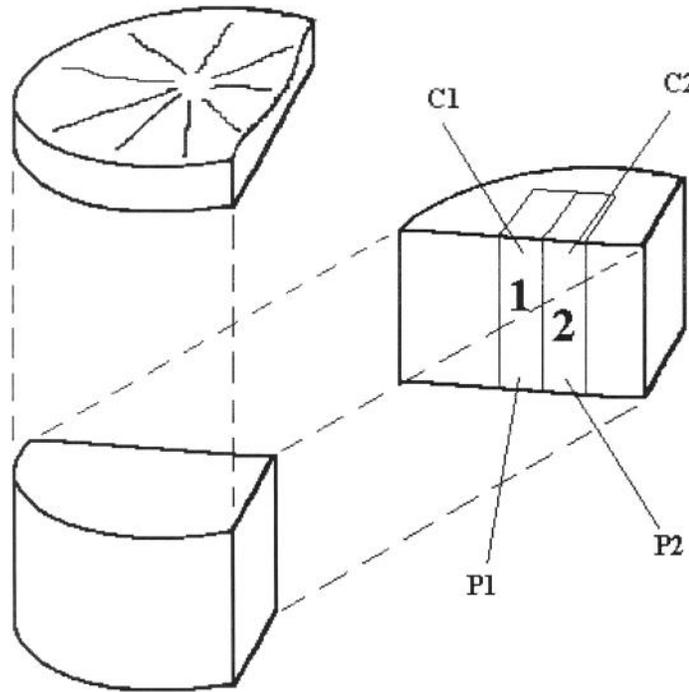


Figura 3.2 - Esquema de retirada dos blocos destinados a laminação a quente. O bloco 1 submetido ao tratamento térmico de homogeneização antes da laminação e o bloco 2 laminado no estado bruto de fusão.

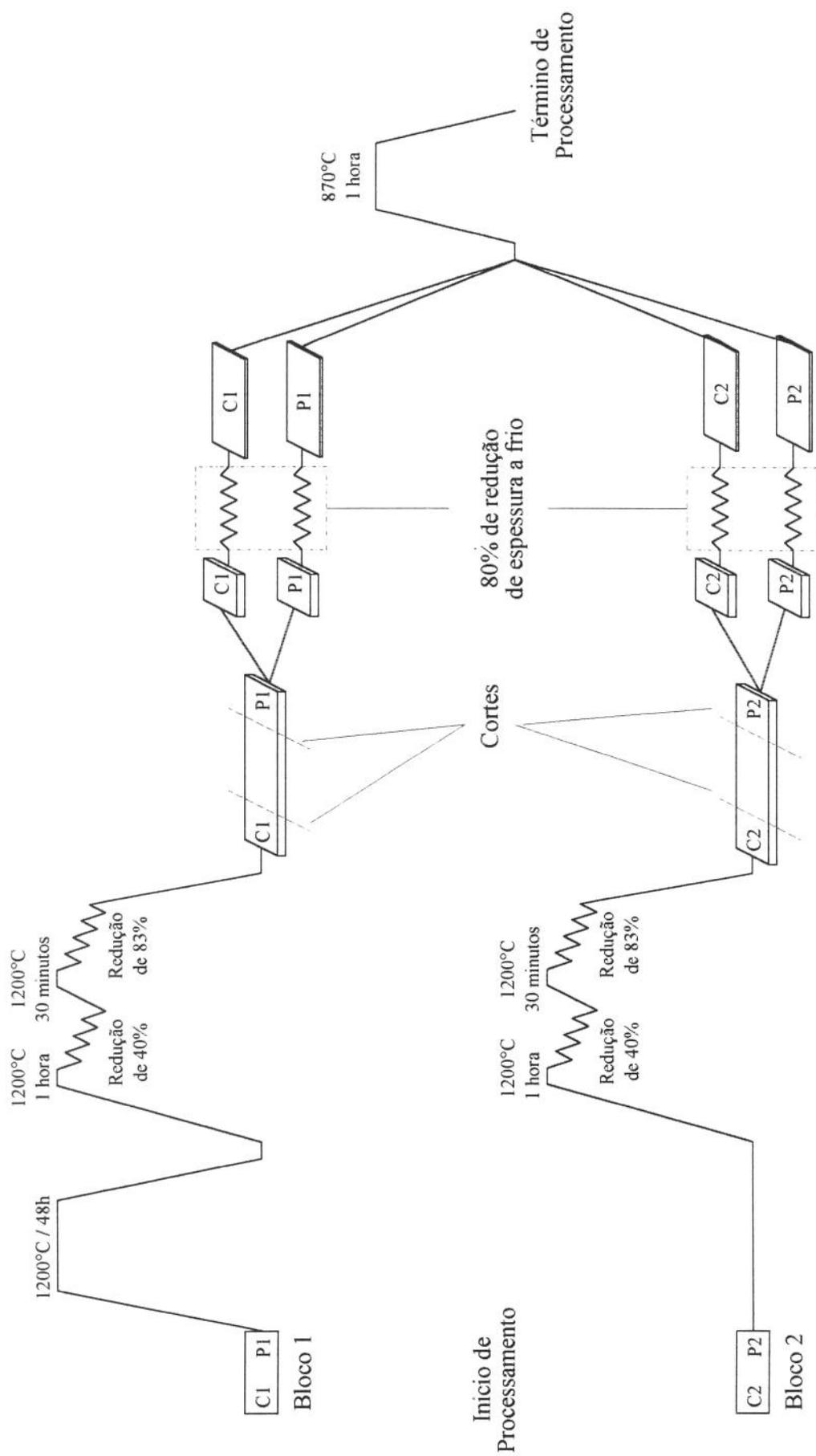


Figura 3.3 - Esquema ilustrativo do processamento a quente e a frio utilizados.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Macro e Microestrutural do lingote

4.1.1 Macrografia e Análise Química

O lingote para este estudo foi fornecido apenas com um descarte relativo ao pé, devido à contaminação de carbono. Para avaliar a profundidade da cabeça quente e o descarte necessário efetuou-se uma macrografia longitudinal, apresentada na figura 4.1. Isto permitiu a visualização do padrão de solidificação do lingote e a definição do posicionamento das amostras a serem retiradas para análise. Para a verificação da macrossegregação, foram retiradas nove amostras, indicadas na figura 4.2, em cor vermelha. Os resultados das análises químicas destas amostras estão relacionados na tabela 4.1.

A macrografia apresentada na figura 4.1 indica que os parâmetros de refusão adotados permitiram uma solidificação unidirecional, praticamente vertical, com pouca influência das paredes do lingote. No processo de refusão por eletroescória forma-se uma camada de escória solidificada entre o molde refrigerado e o metal refundido, provocando uma menor extração de calor no sentido radial, contribuindo para um fluxo de calor vertical, favorecendo a solidificação unidirecional.



Figura 4.1 - Macrografia realizada da seção longitudinal do lingote.

3 cm

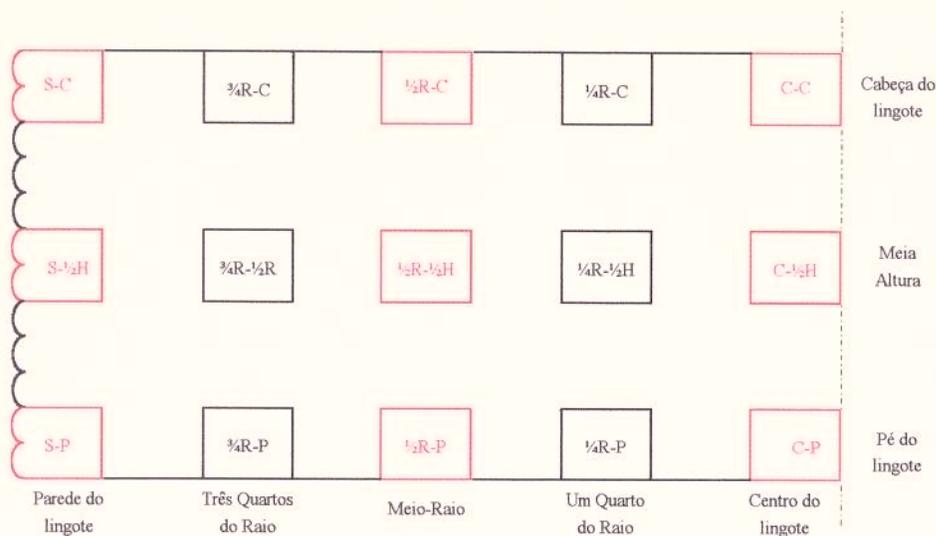


Figura 4.2 - Locais de onde foram extraídas as amostras para análise microestrutural e análise química, com as respectivas identificações.

A estrutura diferenciada da parte superior da macrografia apresentada corresponde à cabeça-quente do lingote, cujas dimensões estão relacionadas diretamente com as da poça de metal líquido, no final do processo de refusão. A geometria da poça de fusão é função da corrente empregada no processo e da quantidade de escória, sendo que a profundidade da poça fundida diminui com o aumento da quantidade de escória e/ou com a diminuição da corrente.

Apesar do lingote de estudo ter sido fornecido com descarte de 100mm, relativo ao pé do lingote, a macrografia da figura 4.1 apresenta, na parte inferior, uma quantidade maior de grãos, indicando a existência de concorrência de crescimento entre os grãos, situação característica das regiões próximas às paredes e à base da lingoteira.

Os resultados da tabela 4.1 mostram que não houve tendência de macrossegregação de elementos de liga. As pequenas flutuações estão dentro da precisão da técnica de análise utilizada, que varia entre 1% e 5%. As médias e desvios padrão, calculados para cada elemento apresentam-se na tabela 4.2, em conjunto com a faixa de composição especificada para a liga 1900 MPa^[3].

Comparando os dados da tabela 4.2, verificou-se que o teor de carbono encontra-se muito próximo da concentração máxima, o que eventualmente poderia contribuir para um aumento na cinética e intensidade de precipitação de carbonetos de titânio em contorno de grão^[5]. O alumínio, embora tenha ultrapassado a faixa superior de concentração, tem efeito menos prejudicial que o carbono^[17].

Tabela 4.1 - Composições químicas das nove amostras retiradas do lingote de aço *Maraging* grau 1900 MPa. Porcentagem em peso.

	C-P	C-½H	C-C	½R-P	½R-½H	½R-C	S-P	S-½H	S-C
Ni	18,6	18,7	18,8	18,7	18,7	18,8	18,6	18,7	18,7
Co	9,25	9,24	9,29	9,27	9,27	9,27	9,24	9,26	9,27
Mo	4,94	4,99	5,01	4,97	4,99	4,99	4,95	4,98	4,97
Ti	0,67	0,71	0,71	0,62	0,72	0,70	0,66	0,71	0,66
Al	0,16	0,16	0,17	0,16	0,18	0,18	0,17	0,20	0,19
C	0,032	0,022	0,027	0,031	0,022	0,026	0,029	0,029	0,024
S	0,004	0,002	0,004	0,005	0,003	0,003	0,003	0,004	0,006
P	0,003	0,002	0,005	0,002	0,001	0,002	0,002	0,003	0,003
Si	0,050	0,046	0,049	0,054	0,049	0,048	0,049	0,051	0,046
Mn	0,018	0,016	0,014	0,021	0,017	0,017	0,019	0,016	0,016
Zr	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012
B	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

Tabela 4.2 - Comparação entre a composição média do lingote e os valores de composição nominal. Porcentagem em peso.

Elemento	Composição Média	Faixa de Composição	Elemento	Composição Média	Faixa de Composição
Ni	18,7 ± 0,1	18,0 - 19,0	S	0,004 ± 0,001	0,010 máx.
Co	9,26 ± 0,02	8,0 - 9,5	P	0,003 ± 0,001	0,010 máx.
Mo	4,98 ± 0,02	4,6 - 5,2	Si	0,049 ± 0,002	0,12 máx.
Ti	0,68 ± 0,03	0,5 - 0,8	Mn	0,017 ± 0,002	0,12 máx.
Al	0,17 ± 0,02	0,05 - 0,15	Zr	0,012 ± 0,001	0,02 adic.
C	0,027 ± 0,004	0,03 máx.	B	< 0,001	0,003 adic.

4.1.2 Microestrutura do Lingote

A microestrutura do lingote foi avaliada através de microscopia ótica, nas seções longitudinal e transversal, nos estados bruto de fusão e com tratamento de envelhecimento. As amostras analisadas foram retiradas das mesmas posições indicadas na figura 4.2.

Amostras no estado bruto de fusão.

A observação das amostras somente polidas revelou a existência de três tipos de partículas dispersas na matriz. O primeiro, e mais comum, apresenta uma forma poligonal, de cor amarelada (figura 4.3(a)); o segundo, apresenta uma coloração cinzenta e uma forma globular disforme (figura 4.3(b)) e o terceiro aparece como uma precipitação fina, algumas vezes de forma alinhada (figura 4.3(c)). De acordo com a literatura, essas partículas são do tipo intermetálico, sendo as do primeiro tipo identificadas como carbonitreto de titânio ($Ti(C,N)$), as do segundo como partículas complexas de titânio e molibdênio, provavelmente carbonetos ($(Ti,Mo)C$) e as do terceiro como carbonetos de titânio (TiC)^[65,66]. Verificou-se, ainda, a existência de partículas combinadas dos dois primeiros tipos (figura 4.3(d)). Microanálises de raios-X permitiram verificar alguns dos elementos presentes nessas partículas, cujos resultados estão de acordo com os elementos citados pela literatura. As figuras 4.4 e 4.5 apresentam micrografias das partículas de $Ti(C,N)$ e $(Ti,Mo)C$, com seus respectivos perfis de concentração. A foto 4.6 ilustra as partículas identificadas como TiC , com um perfil de composição de titânio. Não foi possível realizar o perfil de concentração de carbono, devido às pequenas dimensões dessas partículas.

A ocorrência de partículas de $(Ti,Mo)C$ aparentemente é mais intensa na região central do lingote, próximo à cabeça, mostrando-se, inclusive, mais grosseiras nessa região. Procedendo-se ao polimento fino com sílica coloidal (tipo *OPS*, marca *Struers*) e sob condições de luz polarizada e interferência no microscópio ótico, constatou-se que as formas alinhadas de TiC estão muitas vezes associadas a contornos de grão. A figura 4.7 ilustra as duas condições de observação dessas partículas.

Não foram observadas, ao nível de microscopia ótica, partículas sulfeto de titânio, normalmente citadas na literatura^[65,66].



(a)

10 μm



(b)

30 μm



(c)

100 μm



(d)

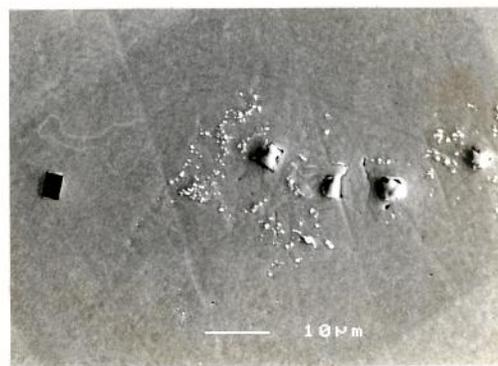
30 μm

Figura 4.3 - Inclusões do tipo intermetálico verificadas nas amostras extraídas do lingote. (a) Carbonitreto de titânio. (b) Carboneto de titânio e molibdênio. (c) Carbonetos de titânio. (d) Inclusão mista $Ti(C,N)$ e $(Ti,Mo)C$.



(a)

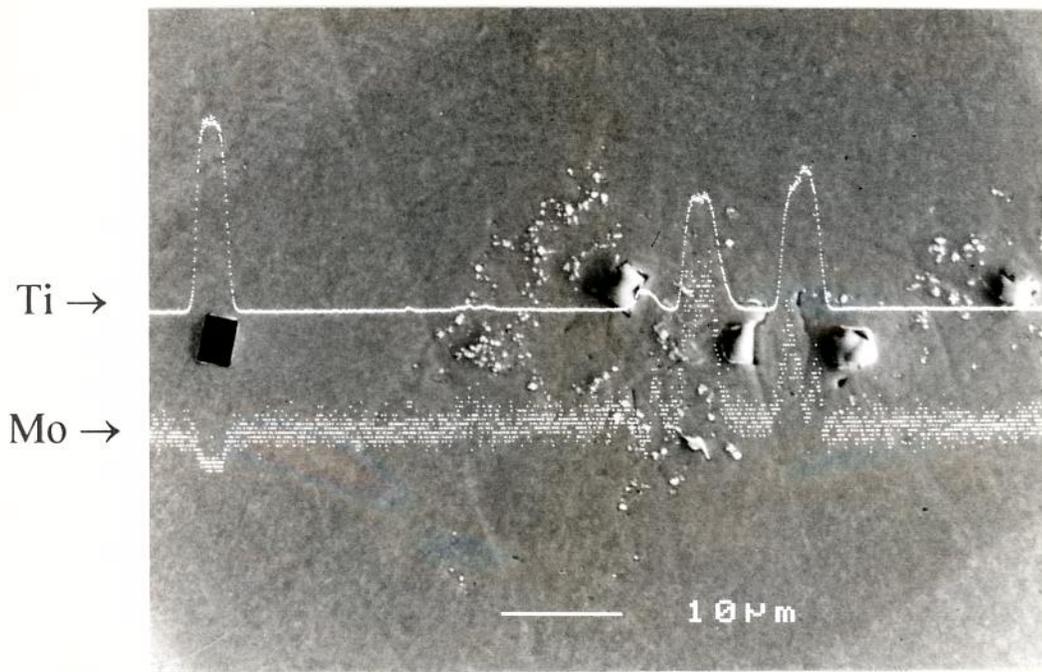
40 μm



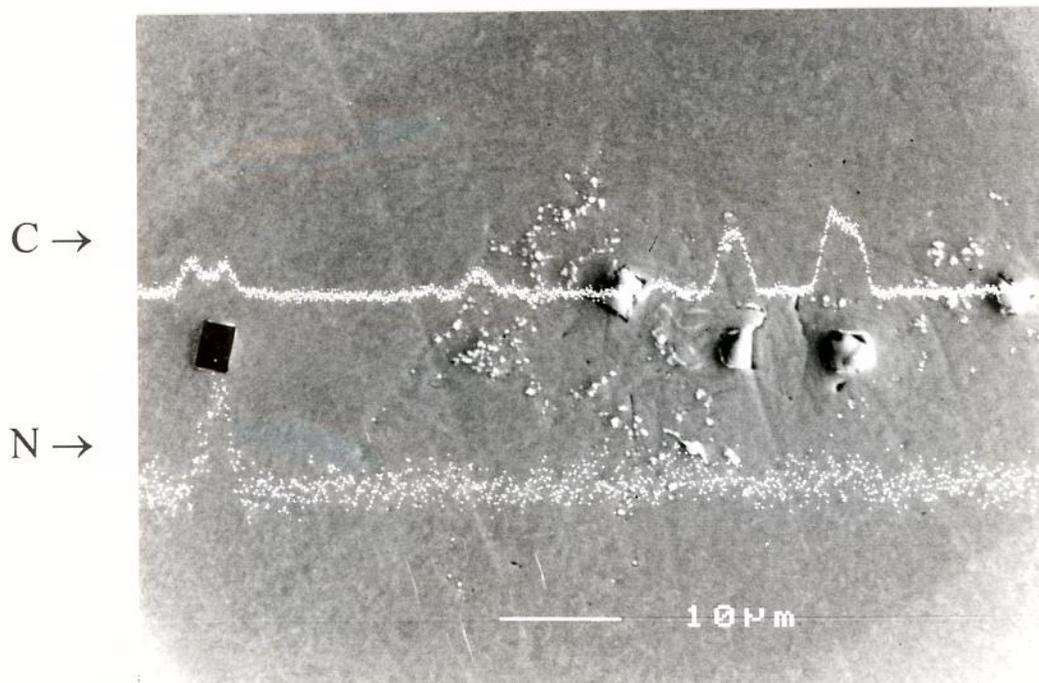
(b)

10 μm

Figura 4.4 - Aspecto microestrutural das partículas de $Ti(C,N)$, $(Ti,Mo)C$ e TiC por microscopia ótica e eletrônica. (a) Microscopia ótica. (b) Microscopia eletrônica.



(a)



(b)

Figura 4.5 - Região de amostra da região C-C, contendo partículas de $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ e $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$, utilizada para microanálises de raios-X. (a) Perfis de composição de Ti, Mo. (b) Perfis de composição de C e N.

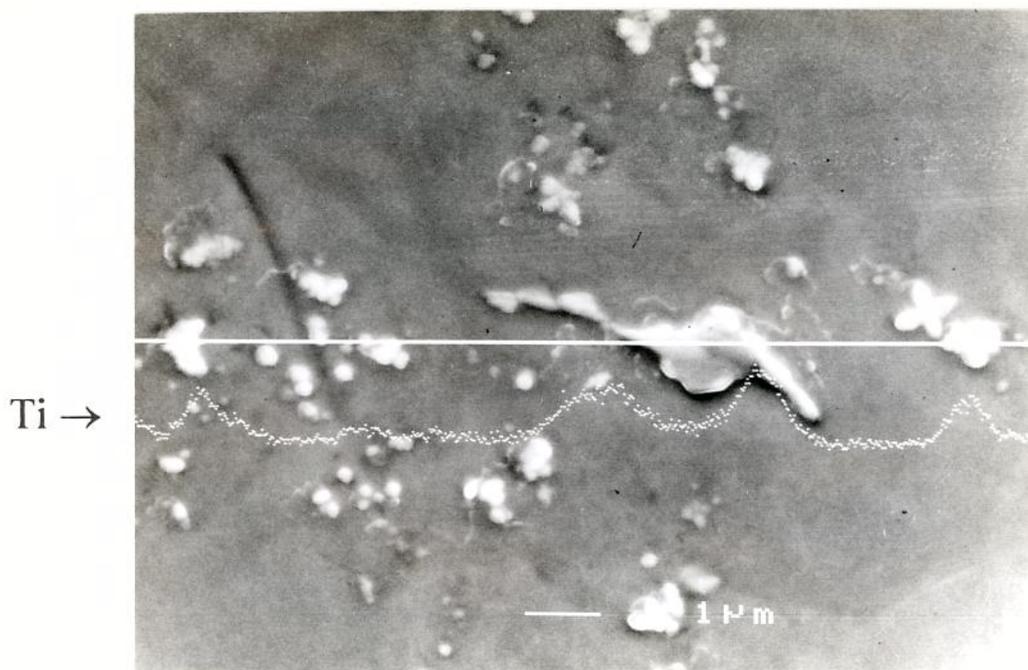


Figura 4.6 - Detalhe da micrografia da figura 4.5 com partículas de TiC e seu respectivo perfil de composição de Ti.

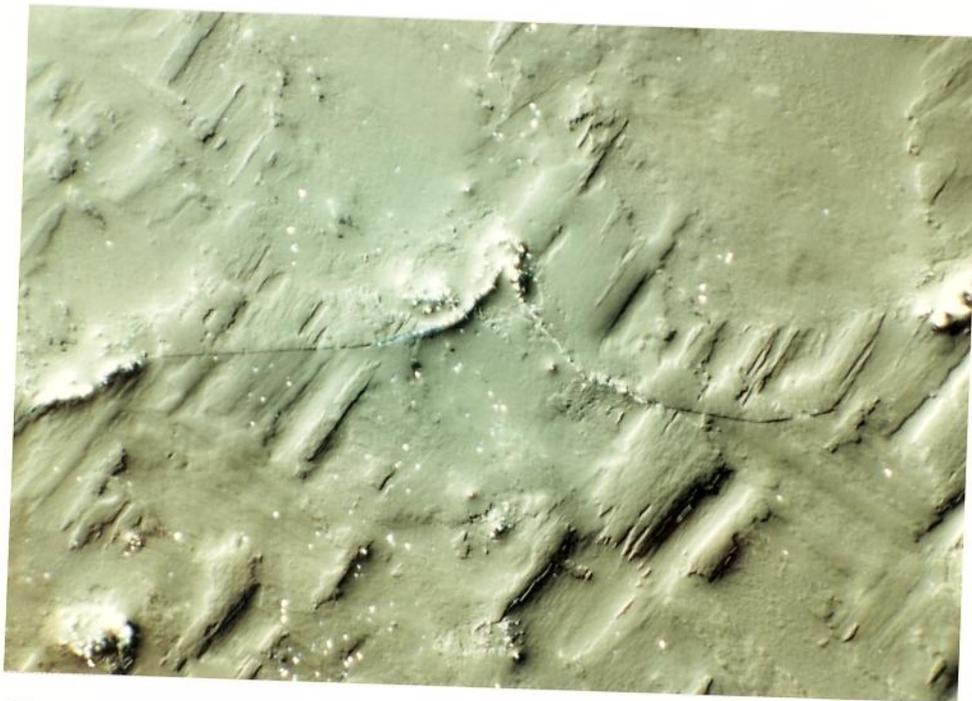
Foram observadas ainda a existência de poros com distribuição relativamente homogênea que, após ataque metalográfico, mostraram-se alocados no interior e nos contornos de grão (figura 4.8).

Nas amostras como fundidas o ataque metalográfico revelou os contornos de grão e a microestrutura martensítica. Além da matriz martensítica, pôde ser observada uma segunda fase, na forma “ilhas”, associada às partículas de TiC e (Ti,Mo)C (figura 4.9). Através de um mapeamento de microdureza e de microanálise de raios-X, verificou-se que nessas regiões os teores de titânio, molibdênio e níquel aumentam e a resistência mecânica diminui. A figura 4.10 apresenta as variações de microdureza e composição química em uma dessas regiões. Tais variações indicam que a região observada corresponde à fase austenítica retida durante o resfriamento do lingote, devido à microsegregação de elementos de liga. Assim, da mesma forma ocorrida com relação às inclusões de (Ti,Mo)C, foi observado, qualitativamente, uma maior incidência dessas “ilhas de austenita retida” na região central do lingote, próximo à cabeça.



(a)

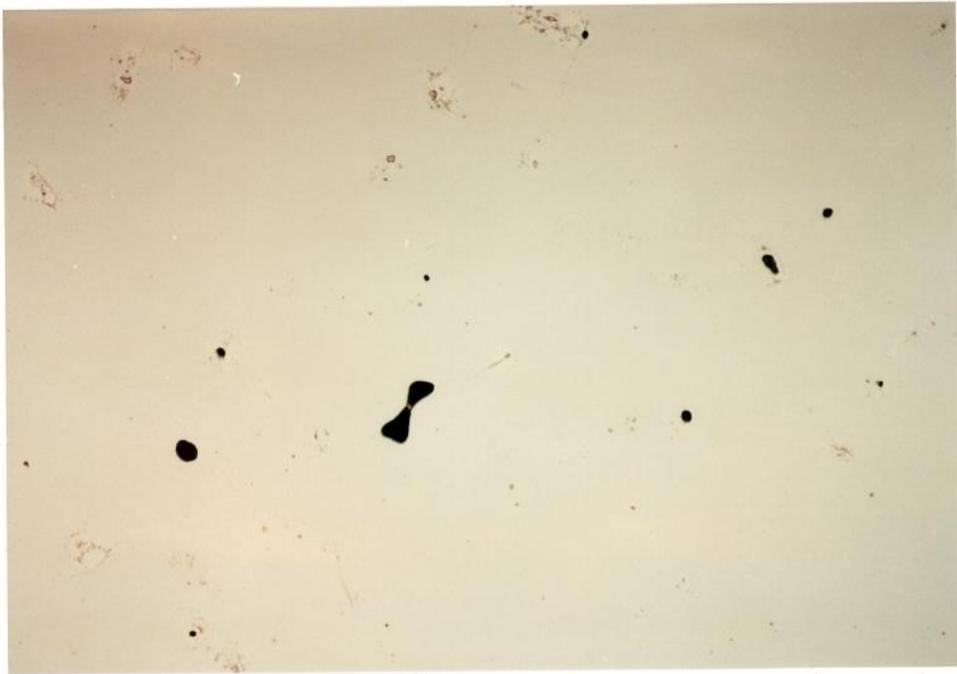
100 μm



(b)

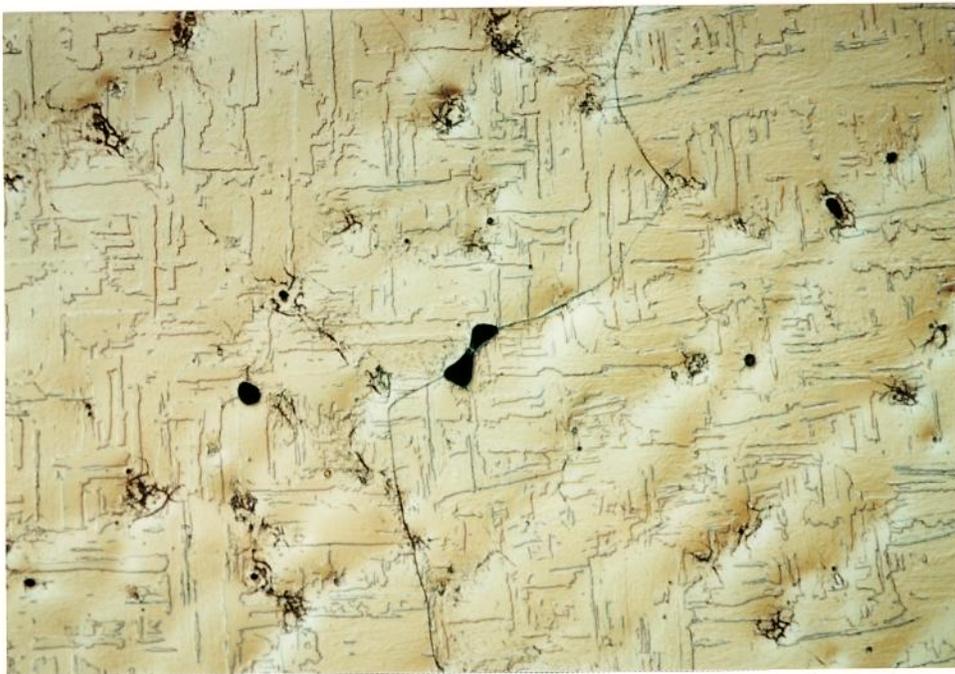
100 μm

Figura 4.7 - Inclusão alongada de TiC. (a) Amostra polida. (b) Amostra polida com OP-S e observada com luz polarizada e interferência.



(a)

100 μm



(b)

100 μm

Figura 4.8 - Porosidade observada no lingote. (a) Amostra polida. (b) Amostra atacada.

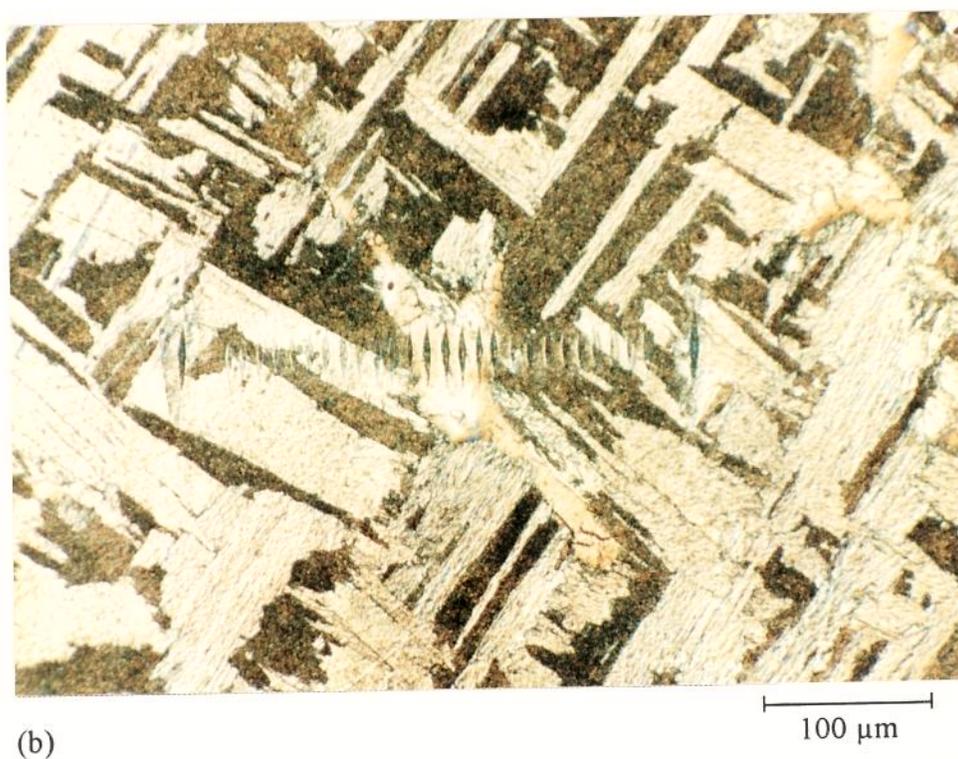


Figura 4.9 - Microestrutura das amostras como fundidas. (a) Matriz martensítica e a presença de uma segunda fase. (b) Perfil de microdureza ao longo de uma região com segunda fase, cujos resultados podem ser observados na figura 4.10.

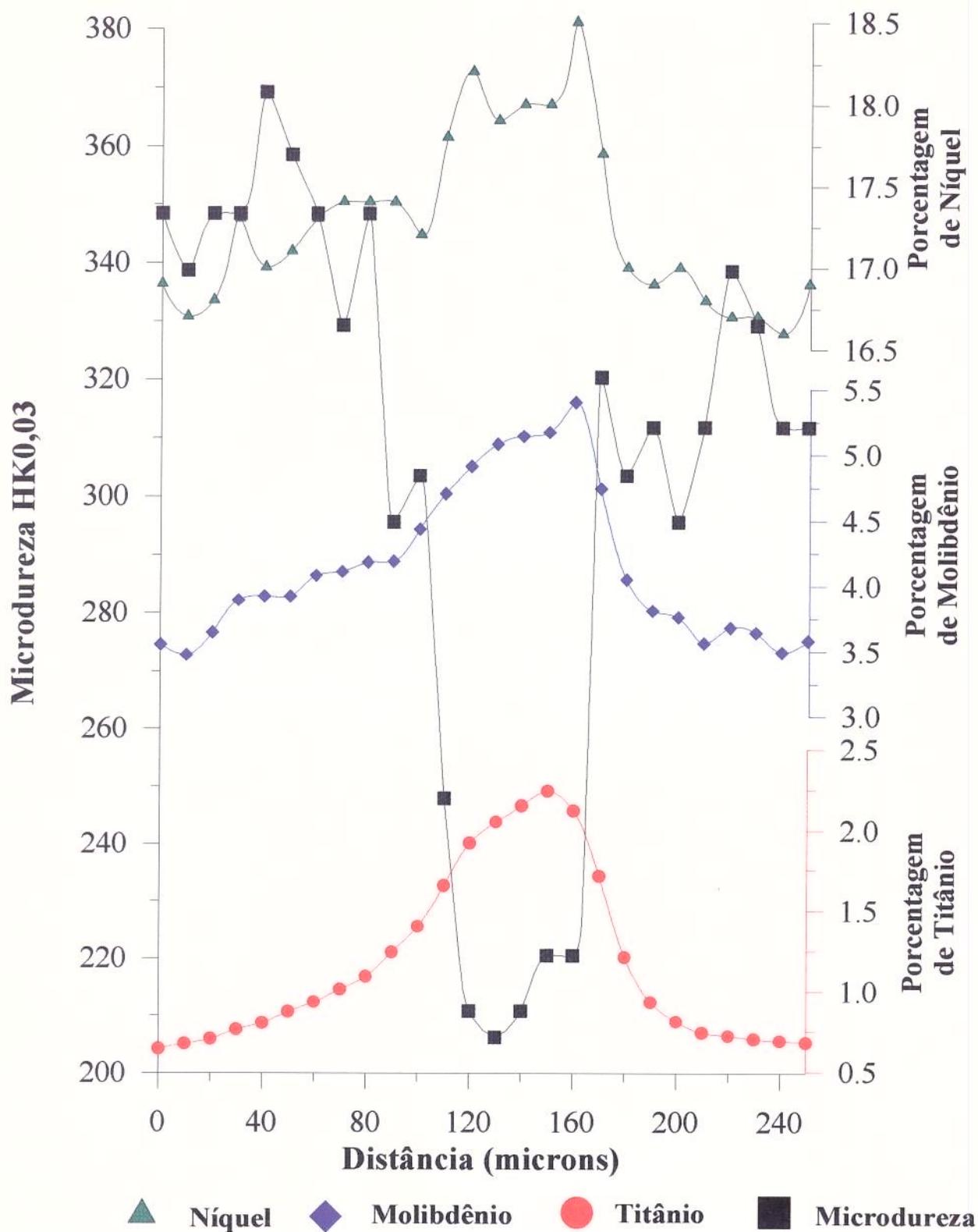


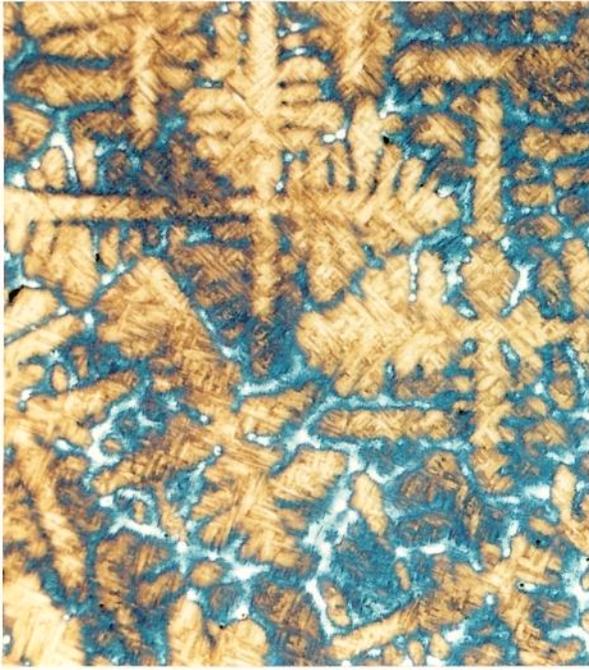
Figura 4.10 - Variação da microdureza Knoop e dos teores de titânio, molibdênio e níquel entre matriz martensítica e austenita retida, correspondentes a figura 4.9b.

Amostras com tratamento térmico de envelhecimento.

Após o tratamento térmico de envelhecimento (480°C por 3 horas, vide item 3.4), o ataque metalográfico com reagente de cloreto férrico revelou, além da microestrutura martensítica envelhecida, a estrutura de solidificação do lingote, como consequência da variação de coloração produzida pela variação de composição química, conforme pode ser observado na figura 4.11.

Nos espaços interdendríticos foram observadas regiões claras, sob a forma de “ilhas”, aparentemente não atacadas pelo reagente utilizado, e regiões azuladas (figura 4.11). Da mesma forma como apresentado na figura 4.10, perfis de microanálises de raios-X e microdureza mostraram que ambas as regiões apresentam quantidades de titânio, molibdênio e níquel superiores ao restante da matriz, associadas a uma alteração da microdureza. Nas regiões claras, ocorre uma queda considerável da microdureza (linhas BB das figura 4.12 e 4.13), tratando-se provavelmente das mesmas ilhas de fase austenítica observada nas amostras como fundidas. Entretanto, a quantidade dessas ilhas na condição envelhecida aparentemente é maior que a verificada nas amostras como fundidas. A literatura indica que nas regiões microsegregadas a reversão austenítica ocorre mais facilmente durante o tratamento de envelhecimento, devido à diminuição da temperatura de início de reversão austenítica (A_s), o que indica que parte da fase austenítica observada na condição envelhecida originou-se pelo processo de reversão, durante o tratamento térmico de envelhecimento^[27-32]. Assim, na condição envelhecida, as ilhas de fase austenítica podem ser do tipo retida ou do tipo revertida. Nas regiões azuladas observou-se uma quantidade menor de soluto microsegregado do que a verificada nas regiões claras, indicando que o grau de microsegregação não deve ter sido suficiente para promover uma reversão austenítica intensa. Nessas regiões também foi observado um aumento da microdureza, em relação ao restante da matriz. Esse fato provavelmente está associado a uma precipitação mais intensa, devida à presença de uma maior quantidade de elementos formadores de intermetálicos (Linhas AA das figuras 4.12 e 4.13).

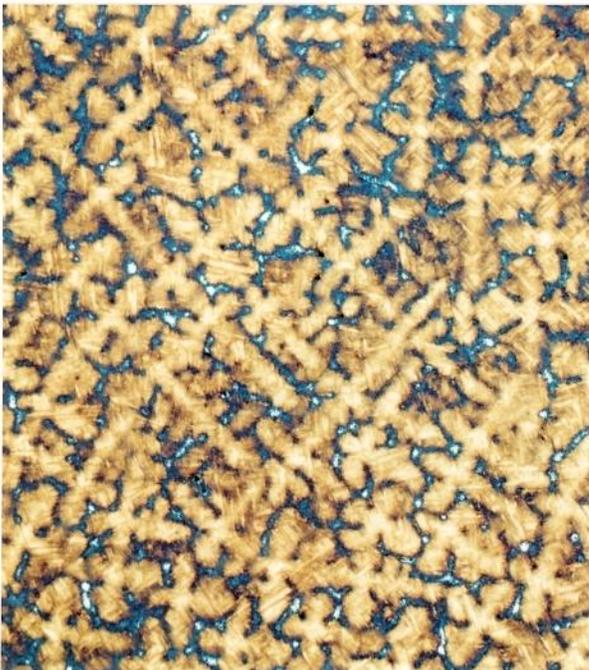
A visualização da estrutura de solidificação permitiu observar a distribuição das inclusões de (Ti,Mo)C e de TiC, estando as mesmas associadas à fase austenítica, junto aos espaços interdendríticos (figura 4.14).



(a)



(b)



(c)



(d)

500 μm

Figura 4.11 - Microestrutura das amostras envelhecidas. (a) Região C-C, seção transversal. (b) Região C-C, seção longitudinal. (c) Região C-P, seção transversal. (d) Região C-P, seção longitudinal.

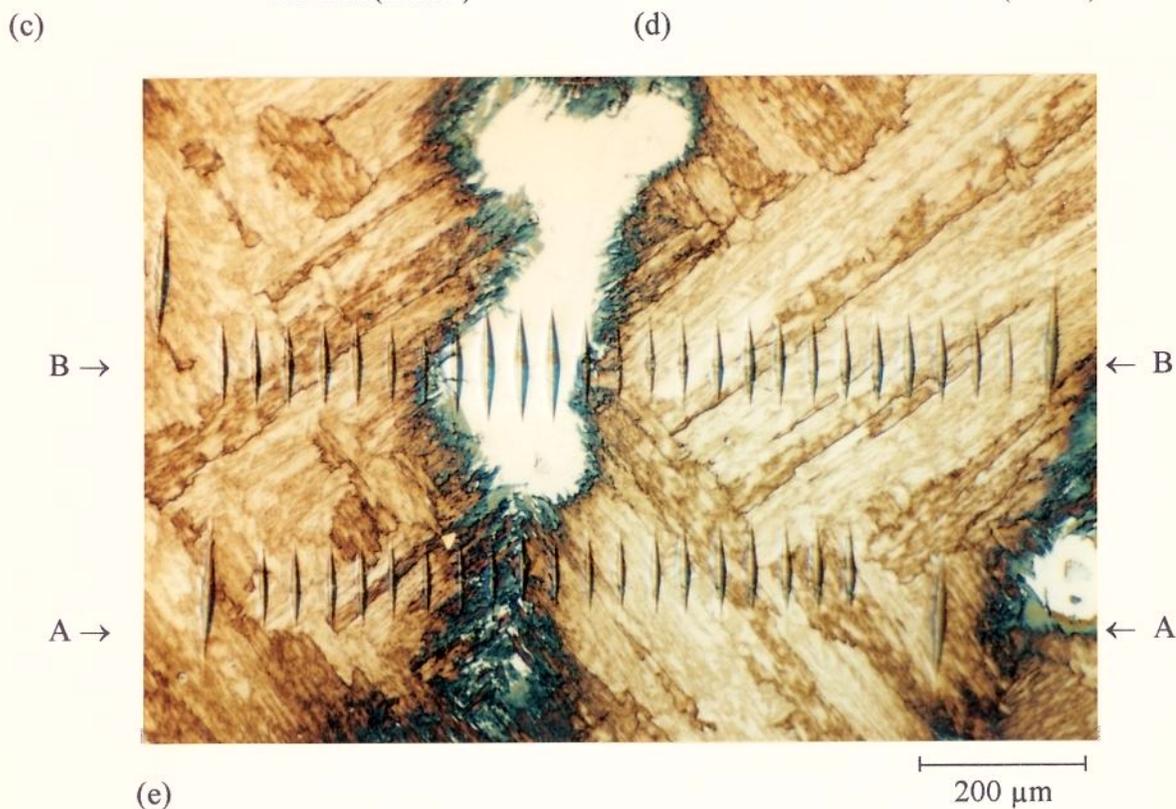
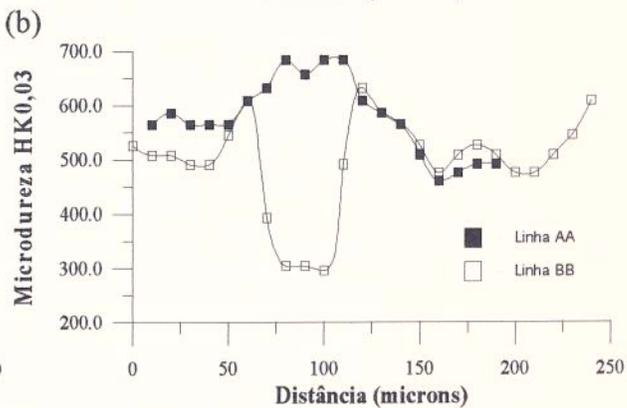
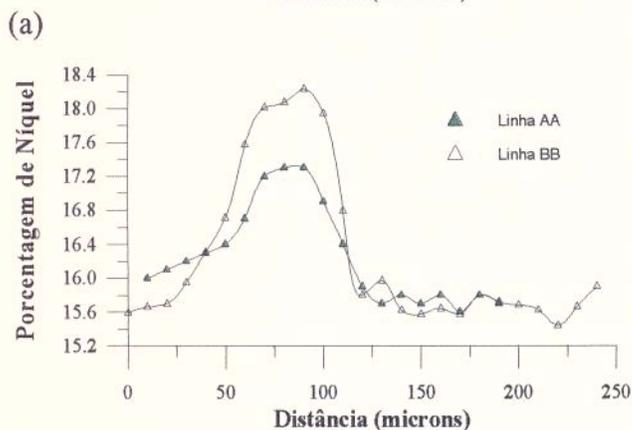
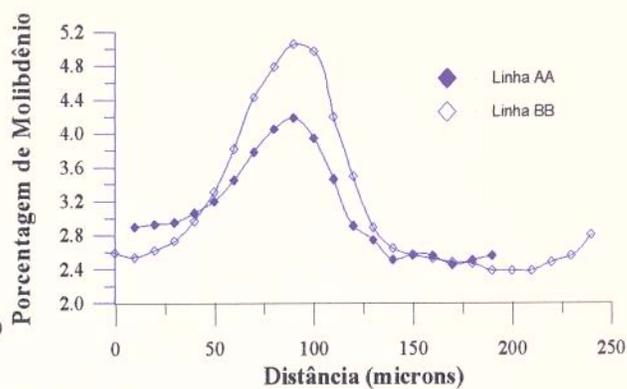
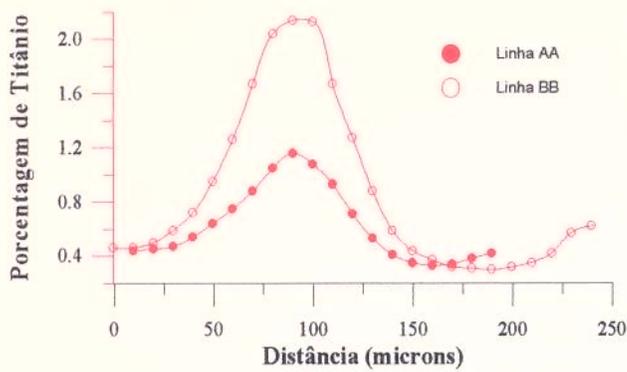


Figura 4.12 - Perfis de microdureza Knoop e microanálise semiquantitativa de raios-X ao longo de duas regiões segregadas. (a) Perfil de titânio. (b) Perfil de molibdênio. (c) Perfil de níquel. (d) Perfil de microdureza. (e) Micrografia das regiões analisadas. As marcas de microdureza maiores nas extremidades de cada perfil são apenas marcas de referência do direcionamento do perfil, já que este foi realizado na amostra polida.

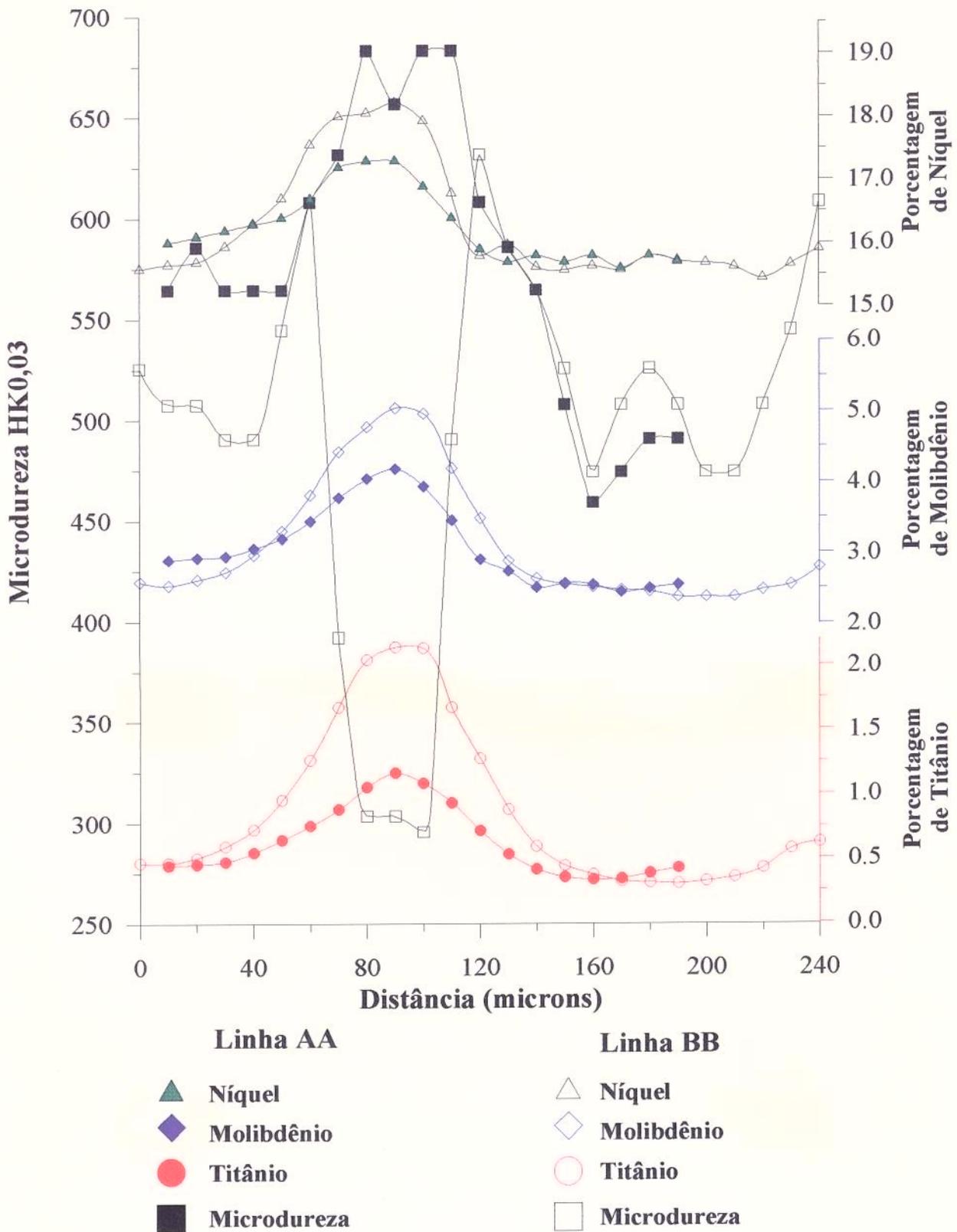
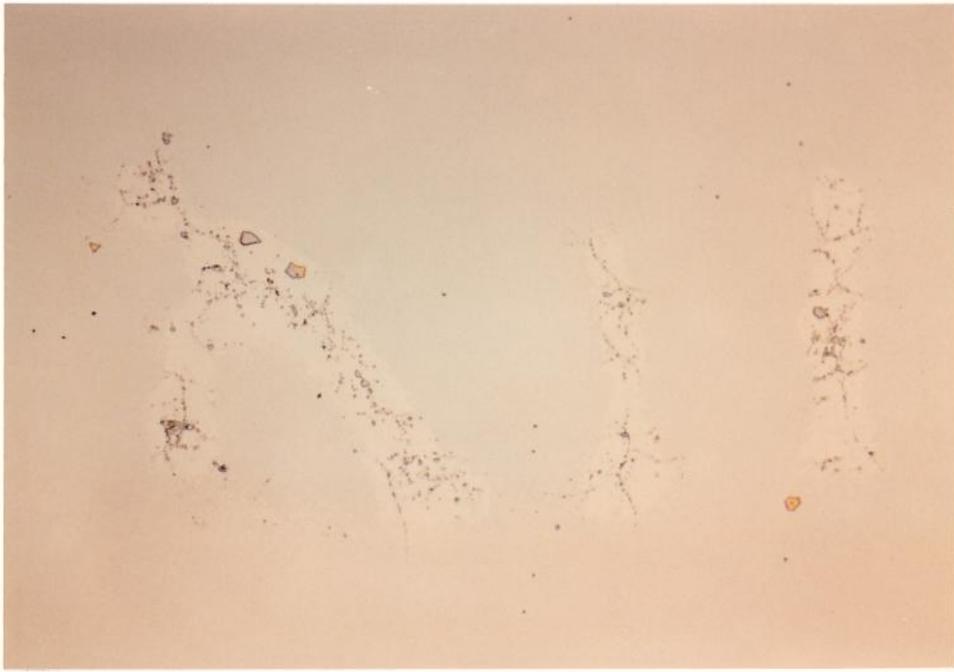
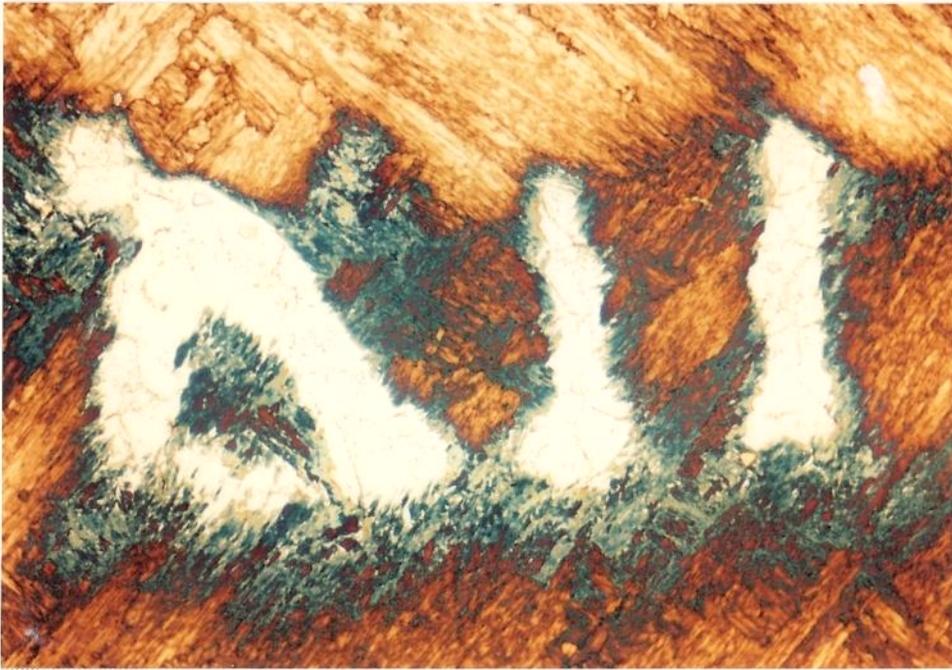


Figura 4.13 - Perfis de microdureza Knoop e microanálise semiquantitativa de raios-X ao longo de duas regiões segregadas, correspondentes a figura 4.12, agrupados num único gráfico.



(a)

100 μm



(b)

100 μm

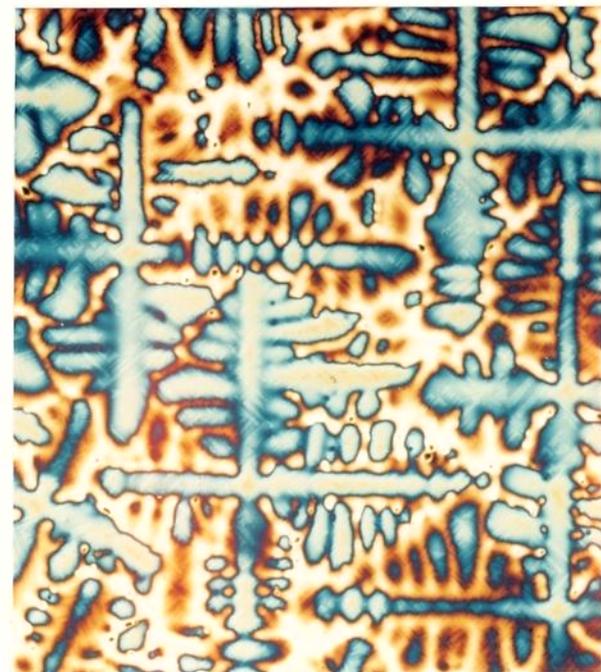
Figura 4.14 Precipitação de TiC e $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$, associada à fase austenítica junto aos espaços interdendríticos. (a) Amostra apenas polida. (b) Amostra atacada.

4.1.3 Estrutura de Solidificação e Espaçamento Dendrítico

Na figura 4.11 vimos que é possível observar a estrutura de solidificação em amostras envelhecidas, devido à variação de intensidade de precipitação de intermetálicos e à presença de fase austenítica. Entretanto, é possível visualizar a estrutura de solidificação também nas amostras brutas de fusão. Utilizando-se o reagente metalográfico 4 da tabela 3.1, a estrutura de solidificação é revelada através do depósito de um filme de sulfeto na superfície da amostra polida. O depósito se inicia nas regiões com teores de soluto menores, ou seja, nos braços dendríticos, progredindo para os espaços interdendríticos, sendo que a coloração da superfície depositada é função da espessura do depósito e, conseqüentemente, do tempo de ataque. A figura 4.15 apresenta a variação do aspecto da superfície depositada, após quatro tempos de ataque diferentes.

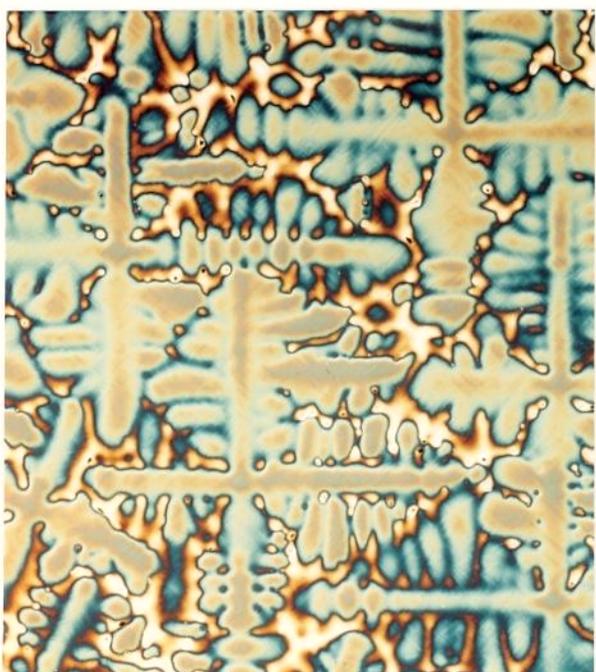
A estrutura de solidificação observada no lingote de estudo é do tipo dendrítico orientado, apresentando ramificações secundárias e terciárias. Entretanto, ao longo do lingote foram observadas variações significativas no aspecto da estrutura de solidificação. A figura 4.16 apresenta micrografias transversais à direção de solidificação, de várias posições ao longo do lingote, de acordo com o definido na figura 4.2.

A partir da figura 4.16 fica claro que a estrutura de solidificação torna-se mais grosseira com o aumento das distâncias da parede e da base da lingoteira. Além disso, verificou-se que, na maior parte das amostras analisadas, cada grão colunar é formado por uma série de cruzamentos de braços dendríticos com a mesma orientação. Essa constatação retoma a questão apresentada no item 2.2.1, páginas 21 e 22 da revisão bibliográfica, onde se discute a definição da estrutura de solidificação dendrítica-celular. Kurz e Trivedi^[22] definem o modo dendrítico de crescimento a partir do surgimento das ramificações laterais, sendo o modo dendrítico-celular caracterizado apenas pela mudança de forma da ponta da célula. Chalmers^[21], por outro lado, caracteriza a estrutura dendrítica-celular como um arranjo de várias ramificações dendríticas primárias com



(a)

(b)



(c)

(d)

500 μm

Figura 4.15 - Aspecto da estrutura de solidificação de uma amostra da região C-C, em função do tempo de ataque metalográfico. Seção transversal. (a) 1 minuto. (b) 2 minutos.(c) 3 minutos.(d) 4 minutos.

mesma orientação cristalográfica. Independentemente do termo associado à estrutura de solidificação observada, uma consideração importante nessa questão diz respeito a definição do espaçamento dendrítico primário. A proposição de Flemings^[26], de que cada grão colunar é constituído por uma única dendrita primária e que o espaçamento primário corresponde ao diâmetro médio dos grãos, não é adequada para a estrutura da solidificação observada neste estudo. Nesse sentido, a definição do espaçamento dendrítico primário como a média das distâncias entre as dendritas celulares é a mais adequada para este caso.

A figura 4.17 ilustra como foram realizadas as medidas de espaçamento dendrítico primário (λ'_1), secundário (λ_2) e terciário (λ_3), para a estrutura de solidificação observada. Nessa figura são apresentados os planos ortogonais A e B, sendo que o plano A é transversal à direção de solidificação e B é longitudinal.

As medidas de espaçamento dendrítico foram realizadas nas mesmas posições indicadas na figura 4.16. Foram medidos os espaçamentos dendríticos primário e secundário e, quando possível, também o terciário, sendo que os resultados são apresentados na tabela 4.3.

A análise da estrutura de solidificação na seção transversal, onde são medidos os espaçamentos primário e terciário, é relativamente mais fácil de ser realizada, sendo a retirada de amostras baseada no plano transversal à orientação dos grãos colunares. Entretanto, na seção longitudinal, onde se faz a medida do espaçamento secundário, cada grão possui uma orientação diferente no desenvolvimento das ramificações secundárias, complicando a visualização da estrutura. Além disso, supondo que para um determinado grão seja obtida uma seção polida paralela à direção da ramificação secundária, pequenas variações na perpendicularidade dos planos transversal e longitudinal provocariam problemas de visualização.

Os valores constantes da tabela 4.3 indicam uma variação significativa do espaçamento dendrítico primário (λ'_1), tanto ao longo do raio como ao longo da altura. Já os espaçamentos secundário e terciário apresentaram variações menores.

A variação do espaçamento primário (λ_1) em função da altura do lingote está ligada às condições do processo de refusão realizado. O espaçamento primário é função do gradiente térmico (G) e da velocidade de solidificação (V). O aumento da taxa de resfriamento \dot{T} (G.V) implica na diminuição de λ_1 . Assim, assumindo que o processo foi realizado com uma taxa de fusão constante, à medida em que a poça fundida se distancia da base fria, o gradiente térmico diminui, contribuindo para o aumento de λ_1 . Além disso, a espessura da zona pastosa (região compreendida entre a ponta da dendrita primária e sua base) aumenta e, com isso, o tempo de local de solidificação aumenta, refletindo também num aumento do espaçamento secundário.

Assumindo as mesmas condições de fusão do parágrafo anterior, a variação dos espaçamentos dendríticos ao longo do raio apresenta-se associada à variação do gradiente térmico e, também, a variação da velocidade de solidificação. Próximo à base fria há um forte gradiente térmico na direção vertical e uma espessura da poça fundida praticamente constantes ao longo do raio, implicando em uma variação muito pequena nos espaçamentos dendríticos. À medida em que poça fundida se distancia da base fria, o gradiente térmico vertical tende a diminuir e a participação das paredes do lingote na extração de calor aumenta, gerando um gradiente térmico radial. A composição desses gradientes térmicos acarretam profundidades pequenas da poça de metal líquido e da zona pastosa junto a parede do lingote, aumentando continuamente em direção ao centro.

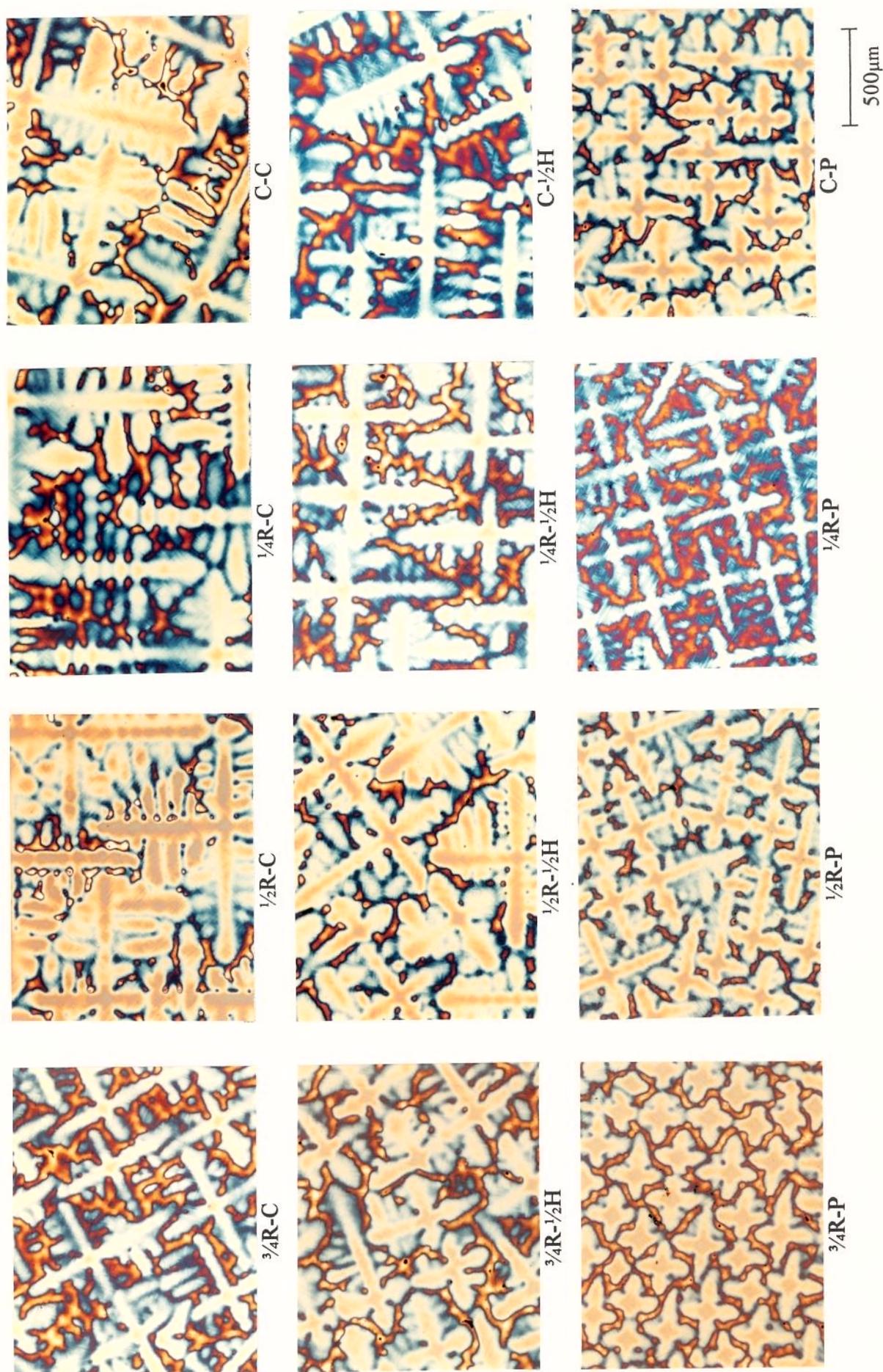


Figura 4.16- Micrografias das seções transversais das amostras utilizadas nas medidas de espaçamento dendrítico.

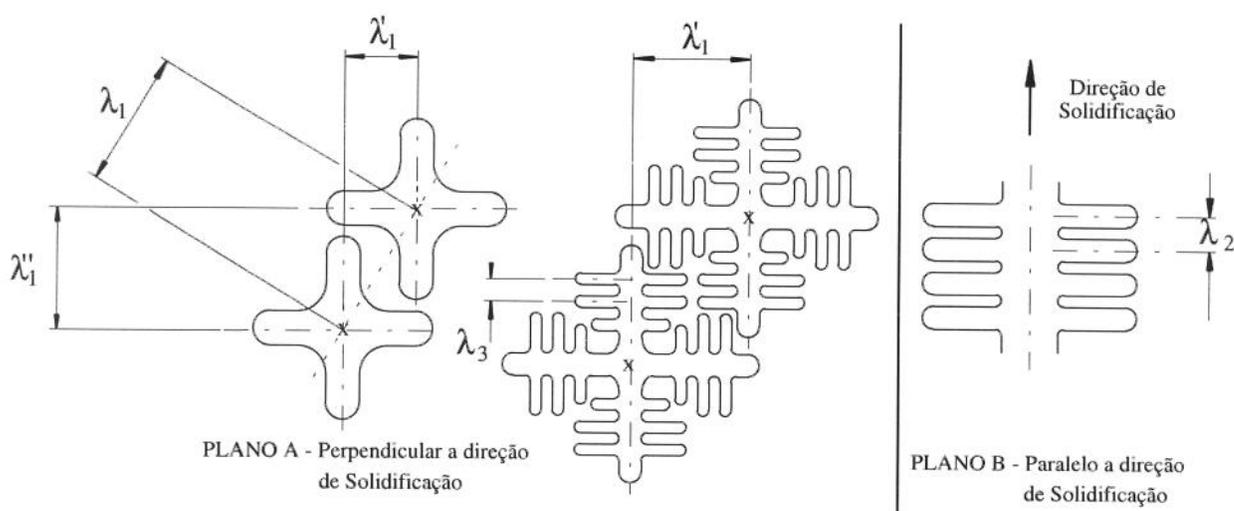


Figura 4.17 - Representação esquemática de dois pares dendríticos com e sem ramificações terciárias, definindo os espaçamentos dendríticos primário e terciário (plano A), e um eixo primário definindo o espaçamento secundário (plano B).

Tabela 4.3 - Espaçamentos dendríticos primário (λ_1), secundário (λ_2) e terciário (λ_3) medidos no lingote. Medidas em micrometro.

Posição	Espaçamento Dendrítico Primário (λ_1)			
	Na altura ↓	3/4 do Raio	1/2 do Raio	1/4 do Raio
Cabeça	280 ± 97	433 ± 115	544 ± 130	616 ± 140
1/2 da Altura	217 ± 48	249 ± 60	275 ± 55	328 ± 70
Pé	160 ± 29	157 ± 31	174 ± 24	170 ± 30
	Espaçamento Dendrítico Secundário (λ_2)			
Cabeça	88 ± 13	97 ± 15	105 ± 25	110 ± 15
1/2 da Altura	77 ± 15	84 ± 14	85 ± 10	89 ± 11
Pé	58 ± 07	66 ± 10	74 ± 16	70 ± 09
	Espaçamento Dendrítico Terciário (λ_3)			
Cabeça	80 ± 13	82 ± 11	89 ± 15	90 ± 16
1/2 da Altura	70 ± 09	71 ± 14	77 ± 10	74 ± 12
Pé	----	----	58 ± 11	54 ± 08

4.1.4 Sumário

As análises químicas e macrográfica mostraram um lingote quimicamente homogêneo (sem macrossegregação) e de grãos colunares orientados verticalmente.

A análise microestrutural revelou uma estrutura de solidificação tipo dendrítica, com a presença de várias ramificações dendríticas primárias em cada grão colunar. Medições dos espaçamentos dendríticos demonstraram heterogeneidades, tanto ao longo da altura quanto ao longo do raio. O espaçamento primário foi o que se apresentou mais heterogêneo, com variações de até 400% entre o pé e a cabeça do lingote.

Nos espaços interdendríticos foi verificada microsegregação de titânio, molibdênio e níquel, gerando, de acordo com o grau de microsegregação, ilhas de fase austenítica retida (maior microsegregação), bem como austenita revertida durante o tratamento térmico de envelhecimento.

4.2 Microssegregação no Lingote

4.2.1 Estrutura de Solidificação e Microssegregação

Através da visualização da estrutura de solidificação é possível efetuar uma avaliação qualitativa da microssegregação. Isto porque a estrutura de solidificação só pode ser revelada como consequência da variação dos teores dos elementos de liga, provocada pela microssegregação desses elementos ao longo dos espaços interdendríticos, durante a solidificação. A estrutura de solidificação, revelada pelo reagente 4 da tabela 3.1, indica de forma qualitativa a distribuição das regiões de máxima e mínima concentração de soluto. Para uma avaliação quantitativa do grau de microssegregação é necessário determinar a concentração de soluto nessas regiões. Para isto, efetuaram-se microanálises de raios-X ao longo dessas regiões, a fim de correlacionar as observações microestruturais com a variação de composição química.

Neste sentido, visando avaliar a variação de composição ao longo da estrutura de solidificação revelada, foram realizadas microanálises semiquantitativas de raios-X de titânio, molibdênio e níquel, ao longo de várias linhas, apresentadas nas figuras 4.18 e 4.23, correspondentes a amostras da região C-C e C-P, respectivamente. Os resultados são apresentados nos gráficos das figuras 4.19 a 4.22 e 4.24 a 4.27. As figuras 4.19, 4.21, 4.24 e 4.26 correspondem à variação de composição em função da distância, sendo que os tracejados representam a composição média da linha. Para determinar a variação do grau de microssegregação foi utilizado o índice relativo de microssegregação, definido no item 3.5 ($IRS = C_i/C_m$). Este índice indica o grau de microssegregação para um determinado elemento, sendo definido como a razão entre a concentração da região onde se deseja saber o grau de microssegregação e a mínima concentração de soluto. As figuras 4.20, 4.22, 4.25 e 4.27 apresentam os índices relativos de microssegregação para as linhas analisadas.

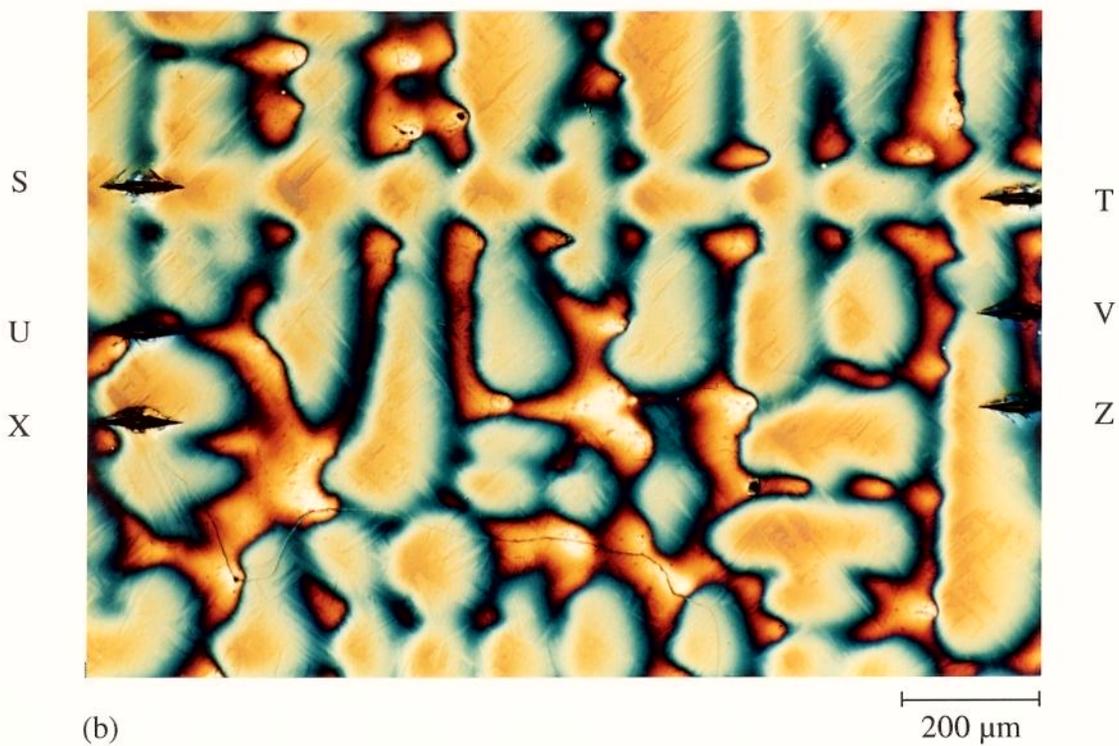
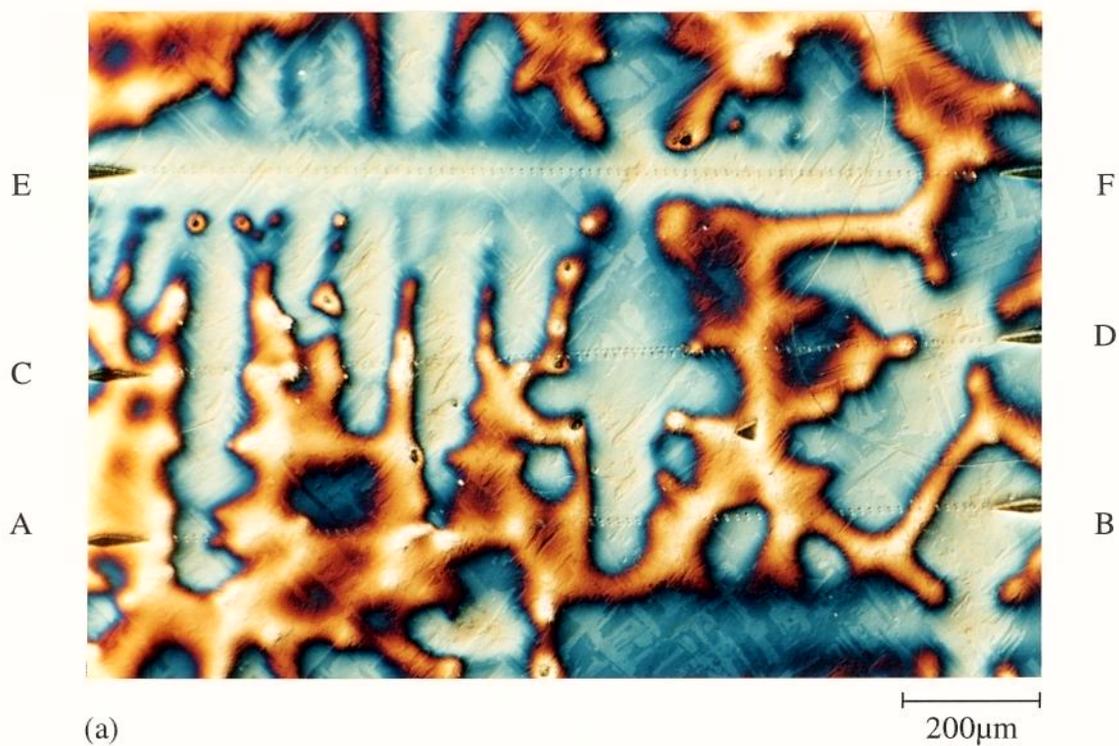


Figura 4.18 - Detalhe parcial da estrutura de solidificação da região C-C com indicação de linhas onde foram realizadas microanálises de raios-X, cujos o resultados estão na figura 4.19 a 4.22. (a) Seção transversal. (b) Seção longitudinal.

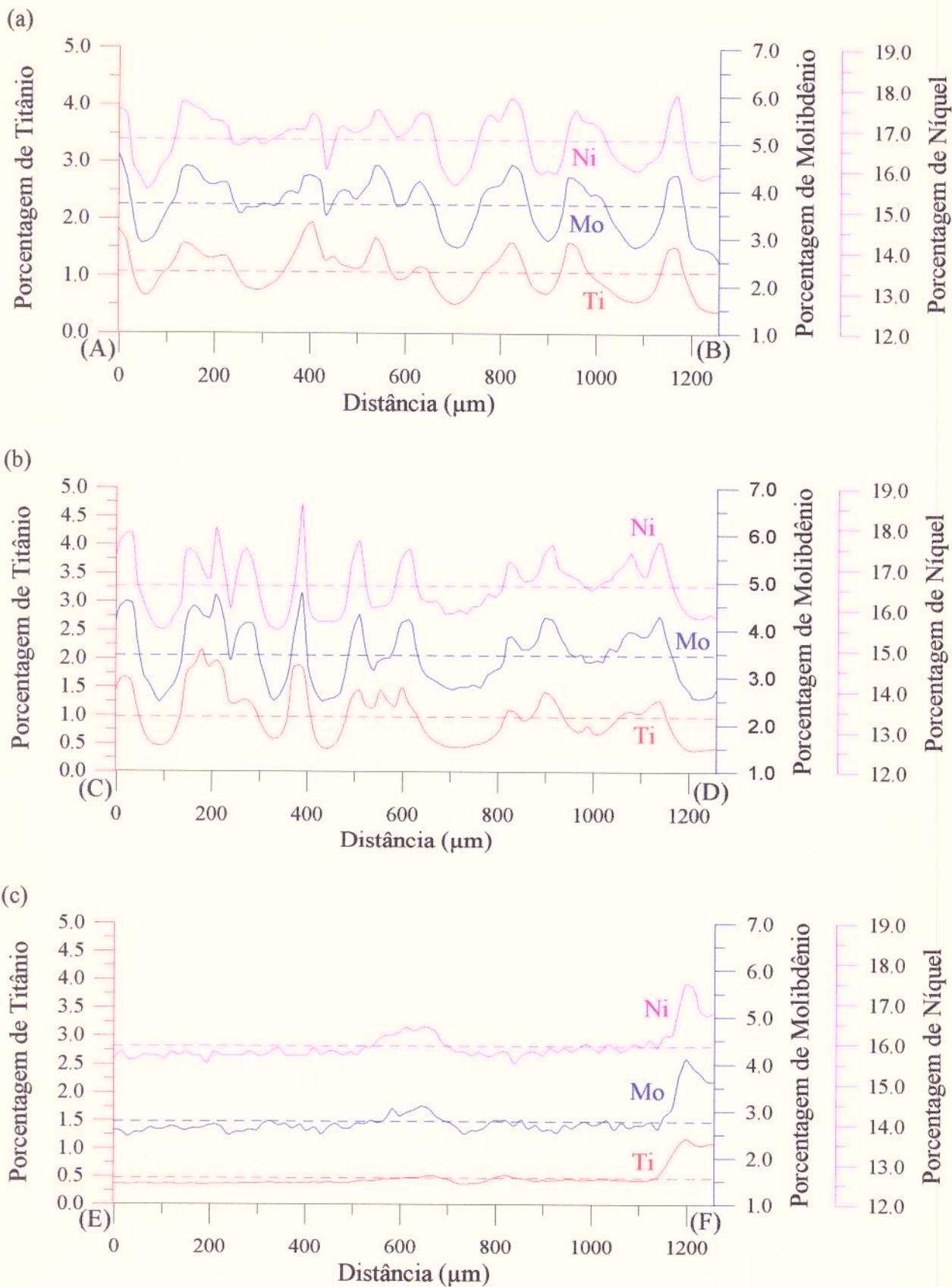


Figura 4.19 - Variação dos teores de titânio, molibdênio e níquel para as três linhas indicadas na figura 4.18(a). (a) Linha AB. (b) Linha CD. (c) Linha EF.

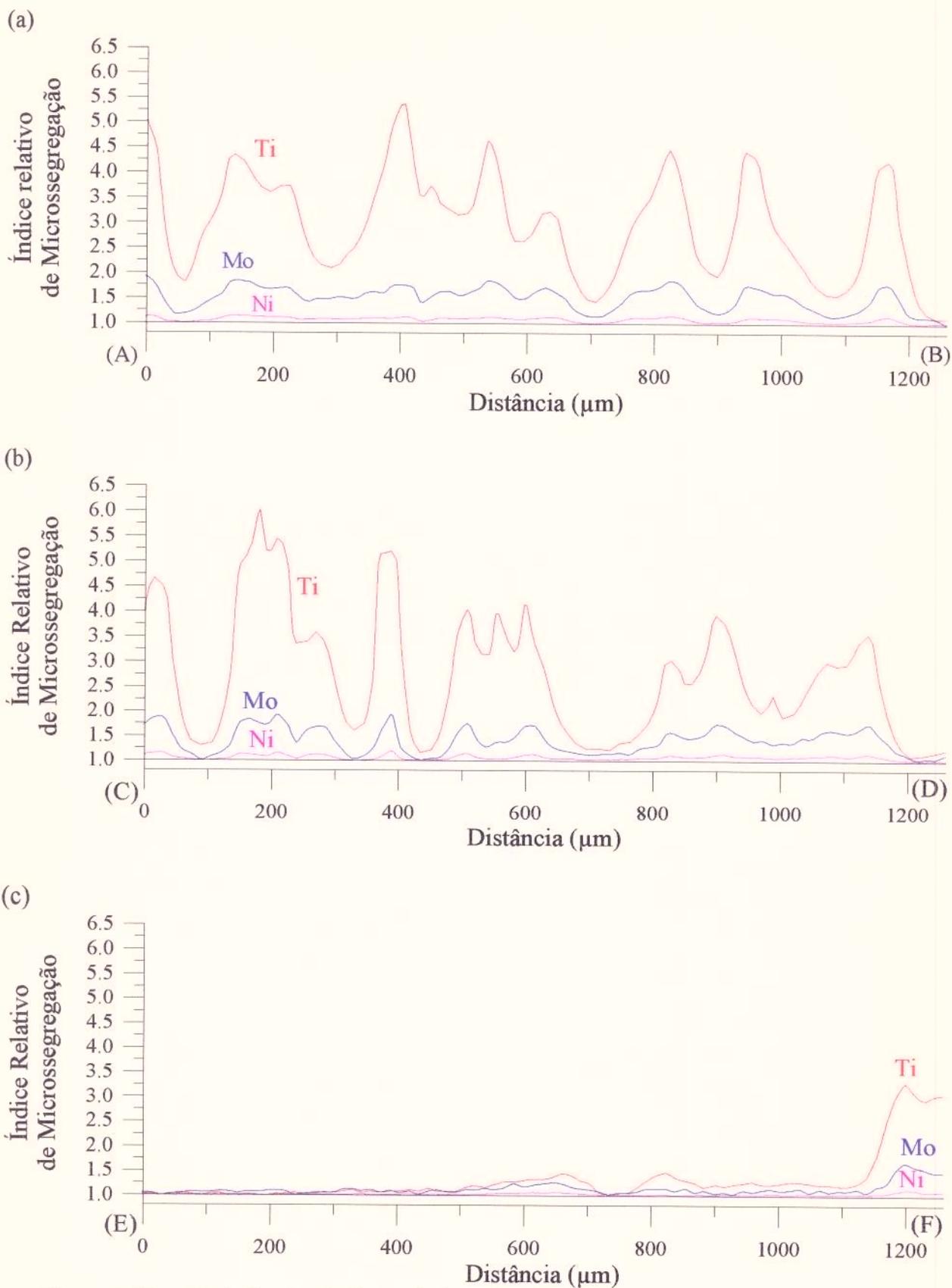


Figura 4.20 - Variação dos índices relativos de microsegregação de titânio, molibdênio e níquel para as três linhas indicadas na figura 4.18(a). (a) Linha AB. (b) Linha CD. (c) Linha EF.

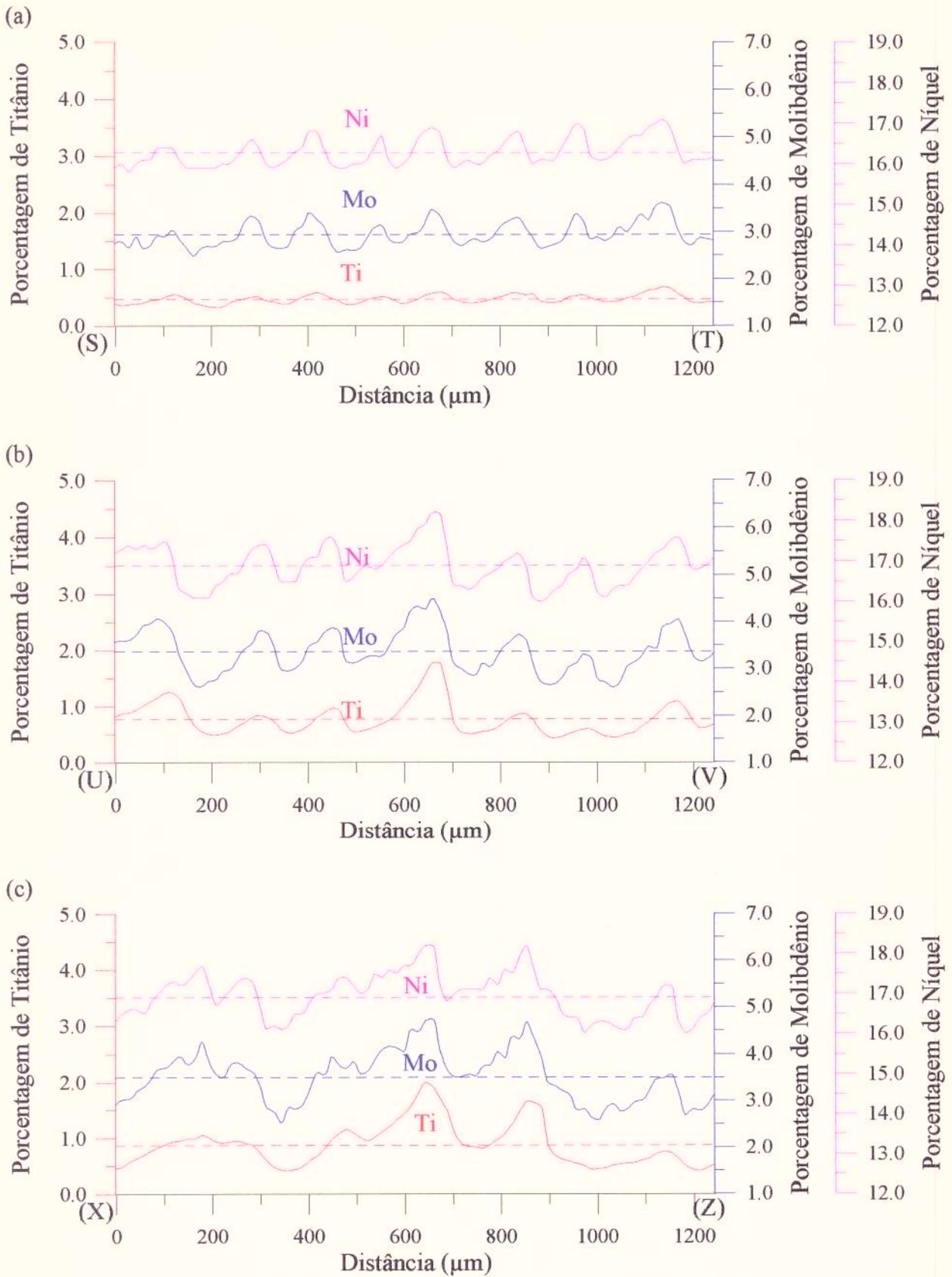


Figura 4.21 - Variação dos teores de titânio, molibdênio e níquel para as três linhas indicadas na figura 4.18(b). (a) Linha ST. (b) Linha UV. (c) Linha XZ.

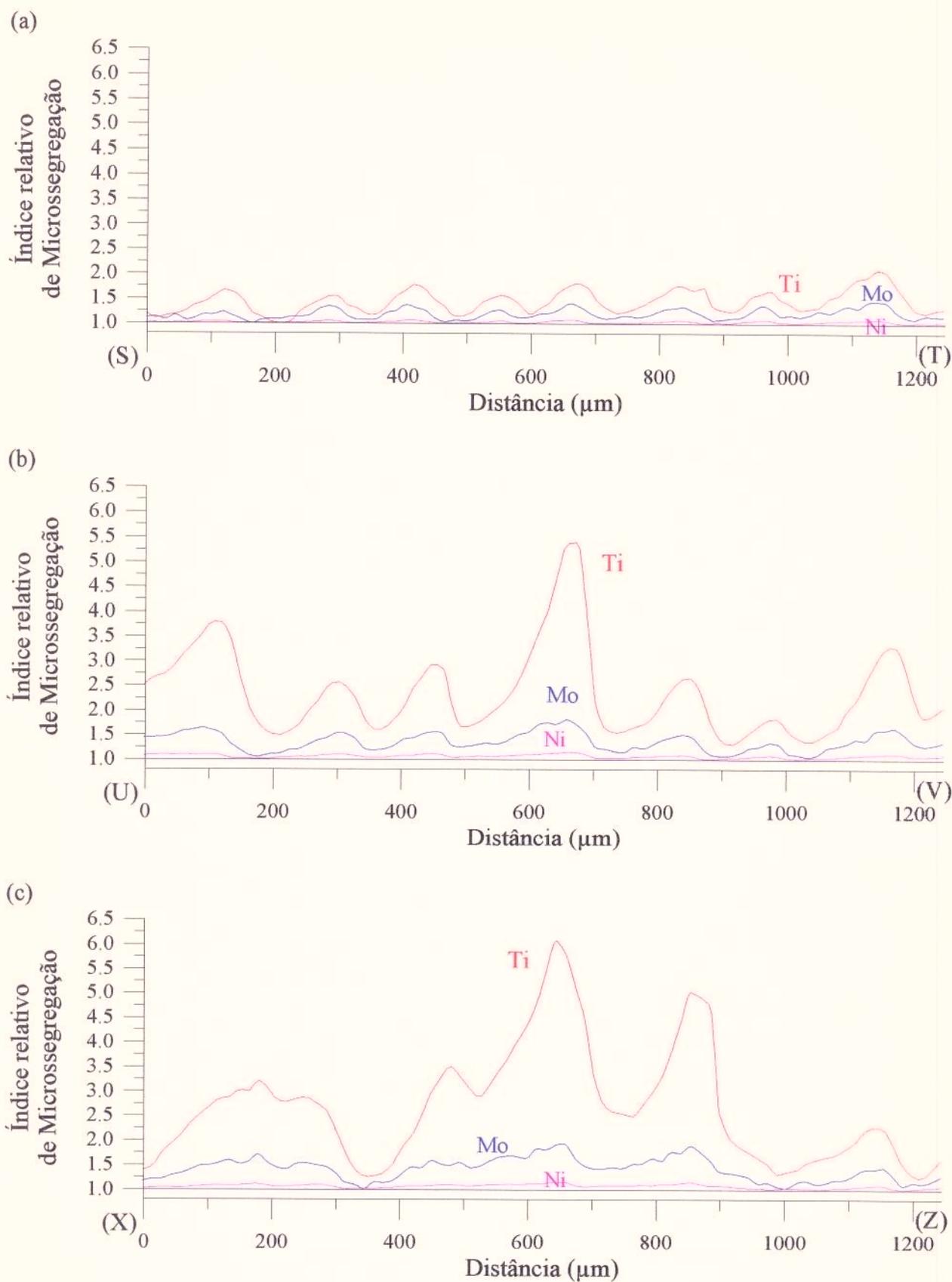


Figura 4.22 - Variação dos índices relativos de microsegregação de titânio, molibdênio e níquel para as três linhas indicadas na figura 4.18(b). (a) Linha ST. (b) Linha UV. (c) Linha XZ.

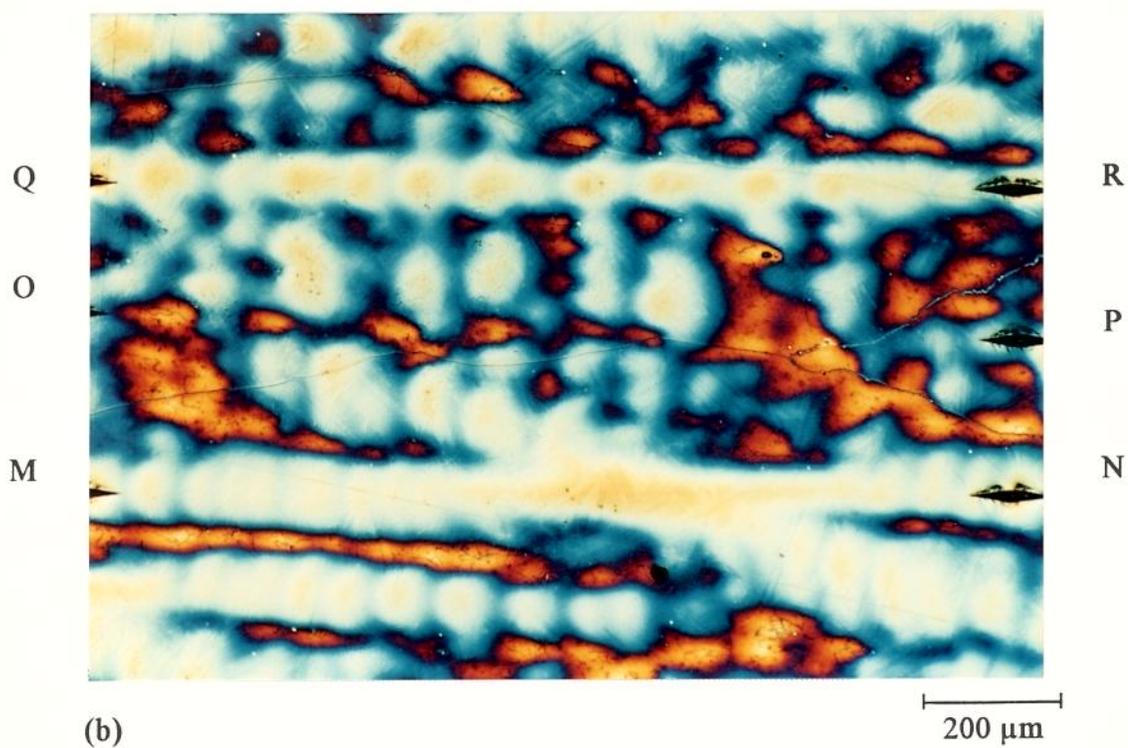
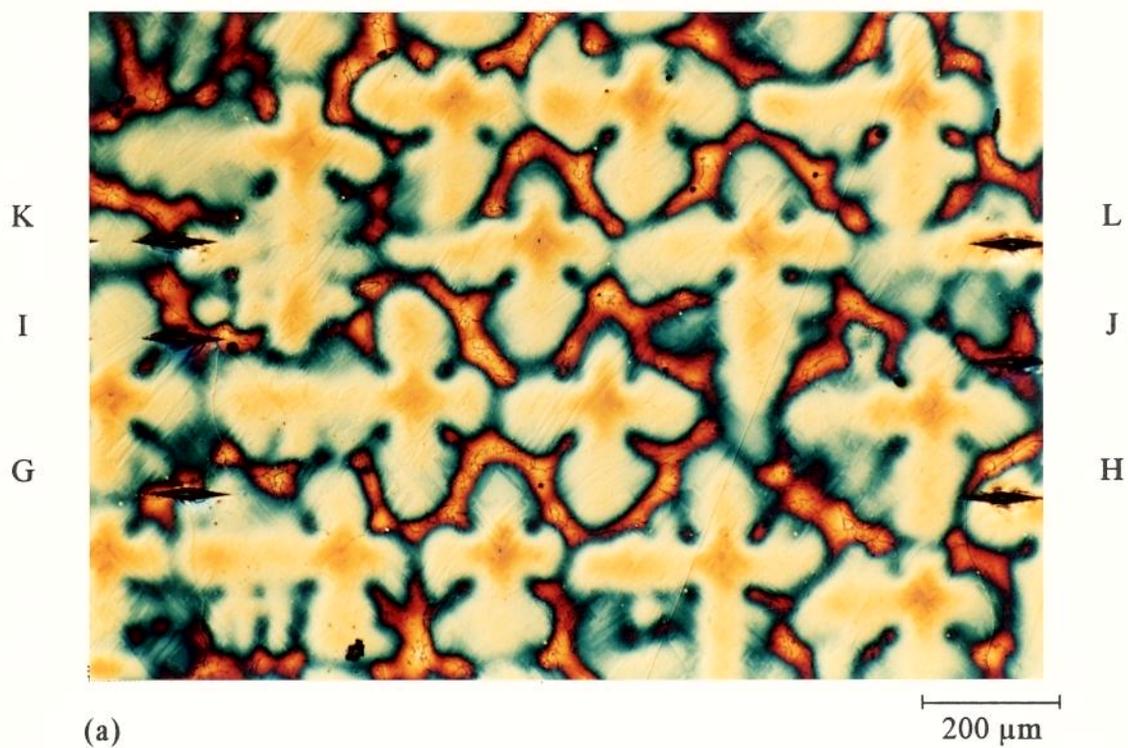


Figura 4.23 - Detalhe parcial da estrutura de solidificação da região C-P com indicação de linhas onde foram realizadas microanálises de raios-X, cujos o resultados estão na figura 4.24 a 4.27. (a) Seção transversal. (b) Seção longitudinal.

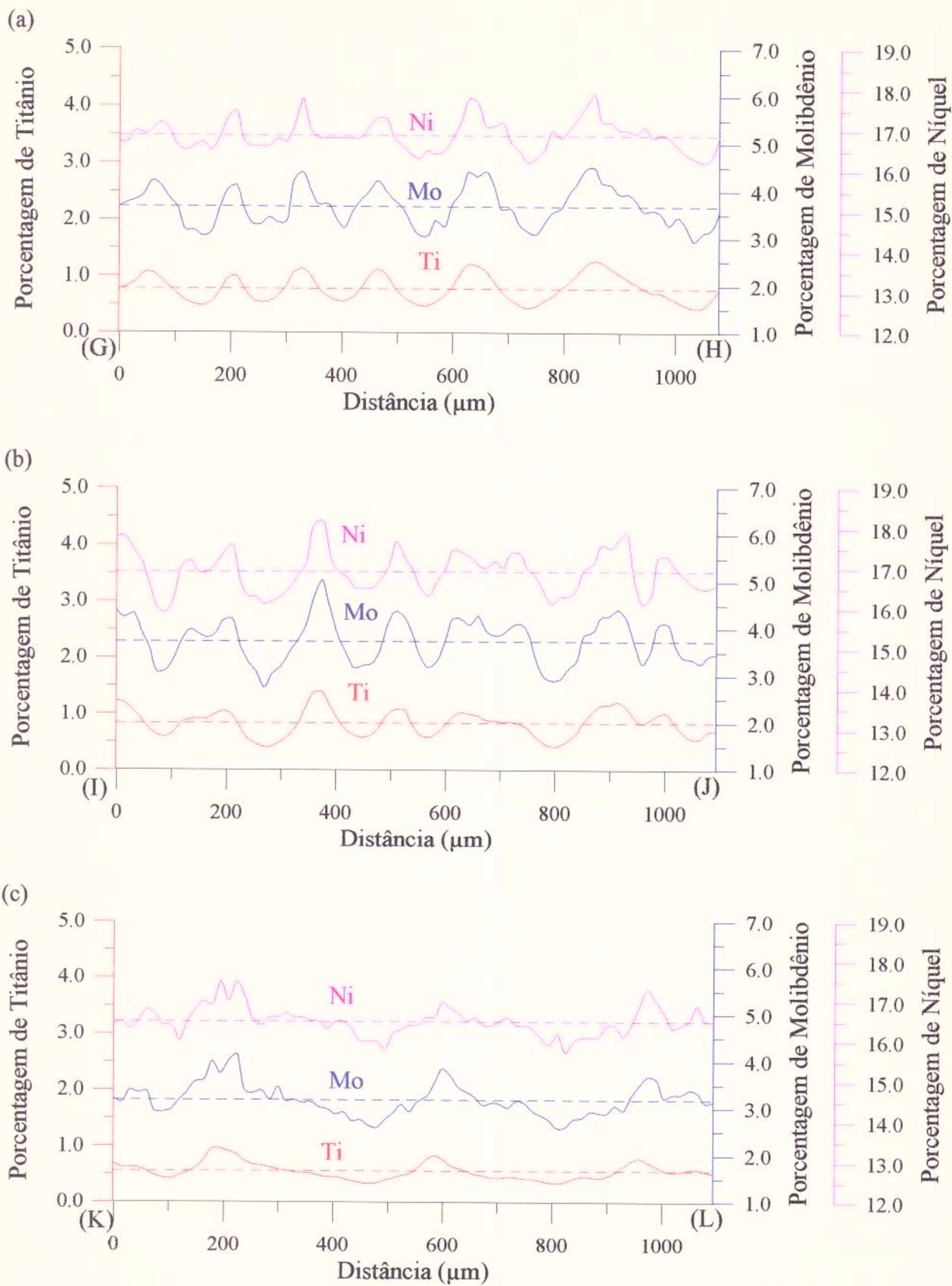


Figura 4.24 - Variação dos teores de titânio, molibdênio e níquel para as três linhas indicadas na figura 4.23(a). (a) Linha GH. (b) Linha IJ. (c) Linha KL.

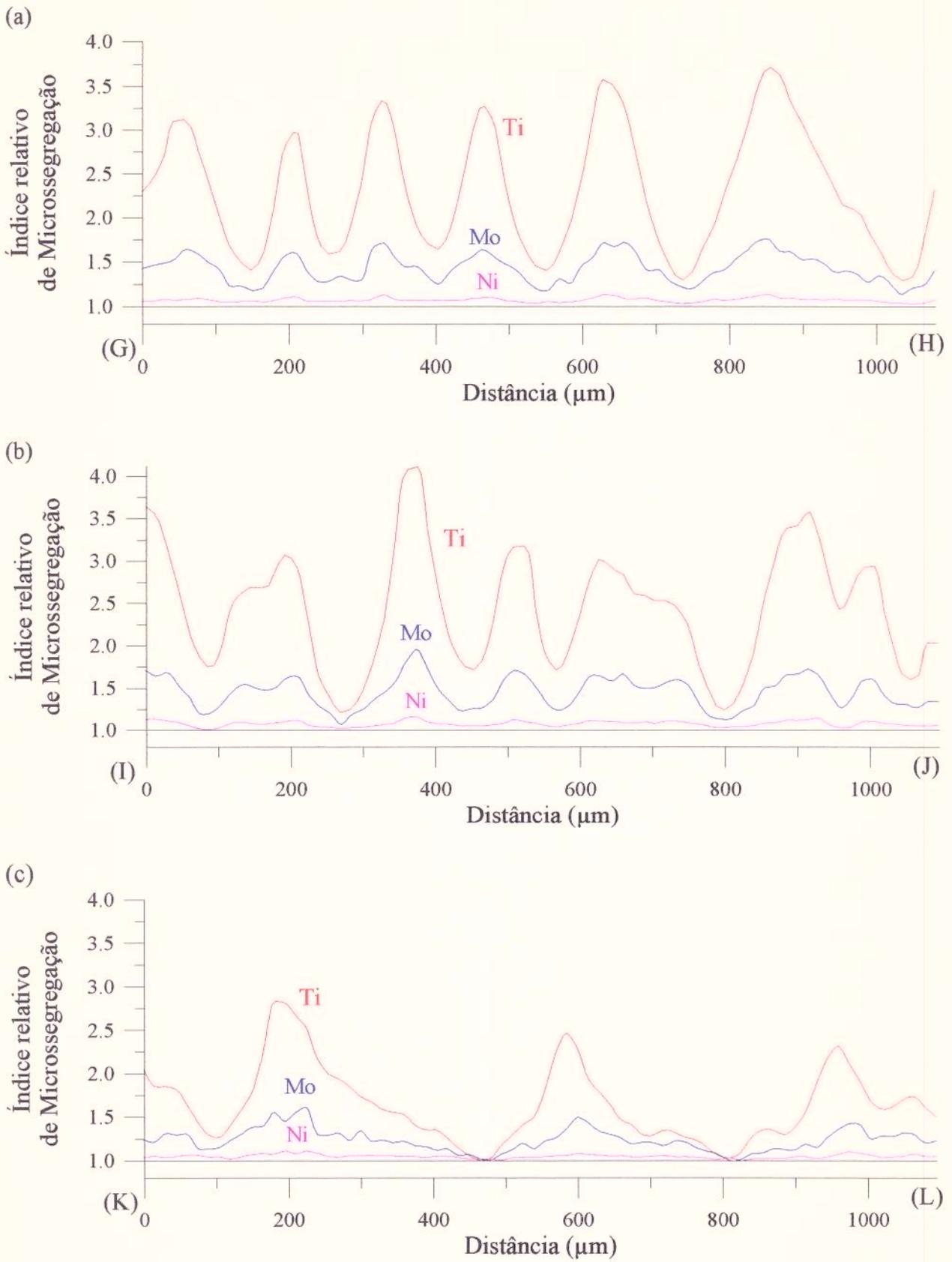


Figura 4.25 - Variação dos índices relativos de microsegregação de titânio, molibdênio e níquel para as três linhas indicadas na figura 4.23(a). (a) Linha GH. (b) Linha IJ. (c) Linha KL.

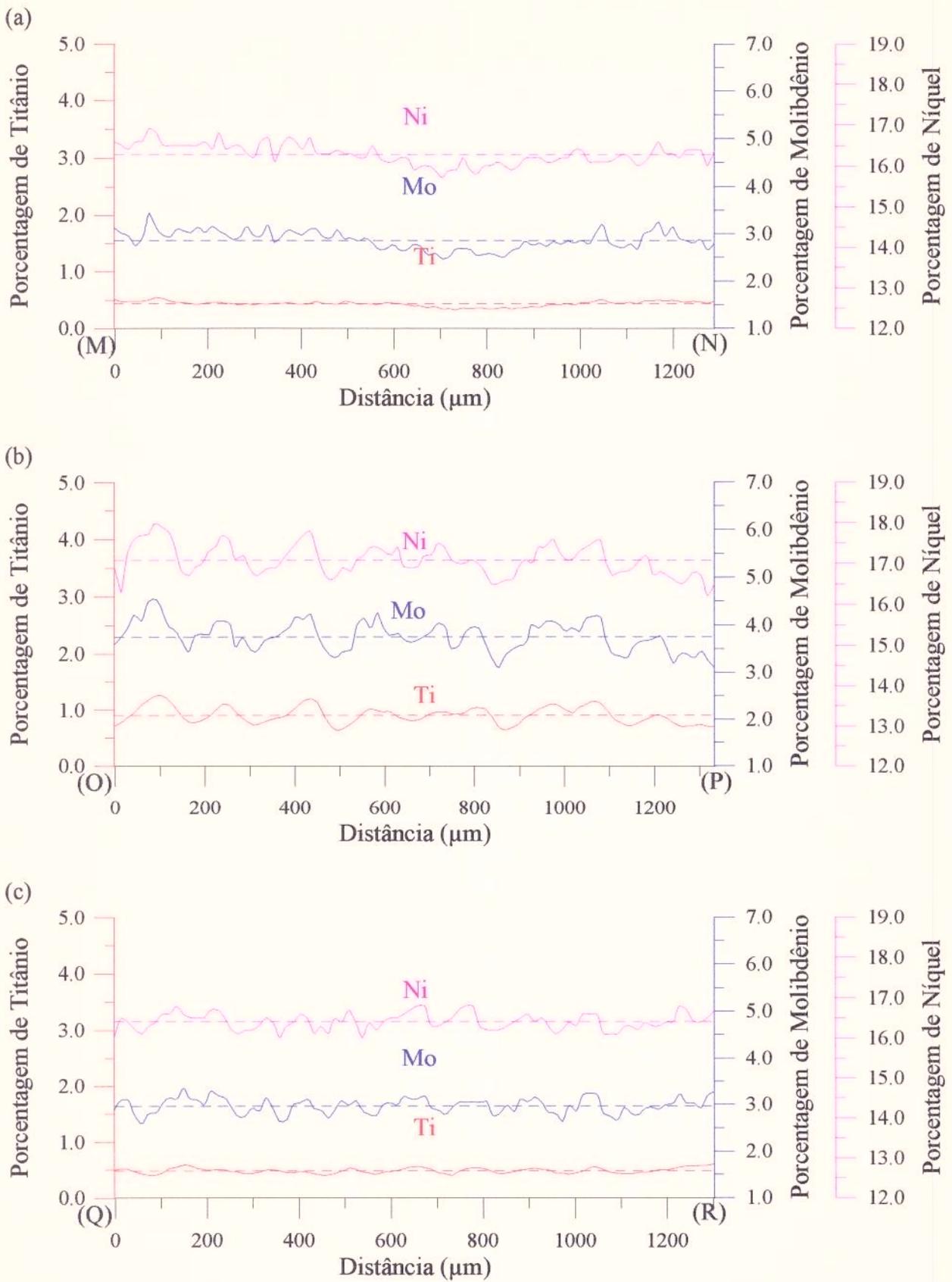


Figura 4.26 - Variação dos teores de titânio, molibdênio e níquel para as três linhas indicadas na figura 4.23(b). (a) Linha MN. (b) Linha OP. (c) Linha QR.

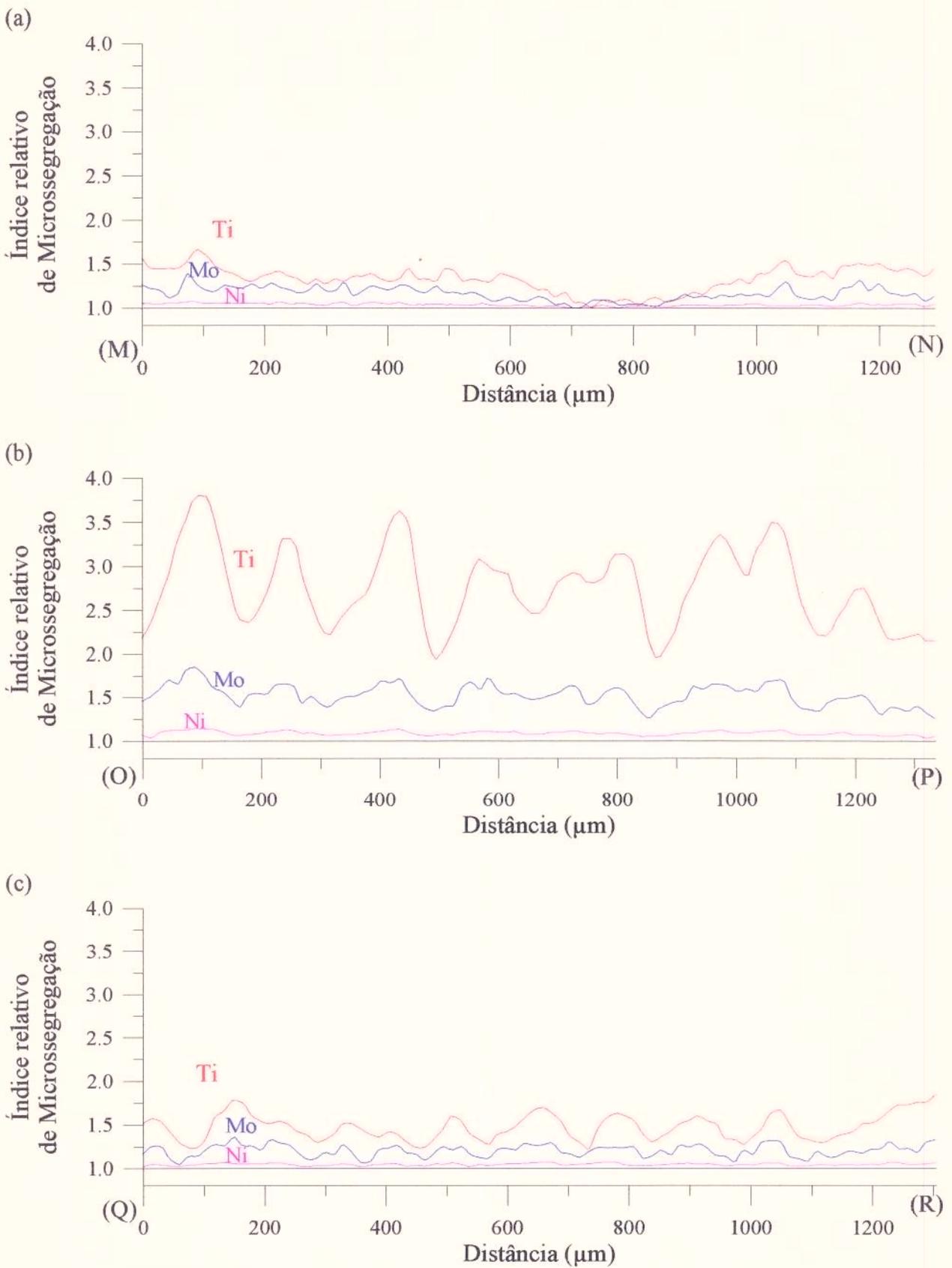


Figura 4.27 - Variação dos índices relativos de microsegregação de titânio, molibdênio e níquel para as três linhas indicadas na figura 4.23(b). (a) Linha MN. (b) Linha OP. (c) Linha QR.

Na micrografia transversal da região C-C, figura 4.18(a), são apresentadas três linhas: AB, ao longo de uma região mediana do espaçamento primário; CD, ao longo de braços dendríticos terciários e EF, ao longo de um braço dendrítico secundário, passando por um eixo dendrítico primário. Os perfis de concentração dessas linhas, apresentados na figura 4.19, indicam que as ramificações dendríticas estão associadas às concentrações mínimas de soluto. O perfil EF nos mostra que não há uma variação significativa da concentração ao longo do braço dendrítico secundário. Nos demais perfis, nota-se que as regiões mais claras correspondem a um aumento na concentração de soluto, o que reflete na composição média mais alta da linha AB, que passa por mais áreas claras. Na figura 4.20 são apresentados os índices relativos de microsegregação das mesmas linhas. O titânio é o elemento com maior tendência à microsegregação, seguido pelo molibdênio e pelo níquel. Entretanto, em termos absolutos, aplicando-se uma correção ZAF aproximada aos valores semiquantitativos, o molibdênio e o níquel atingem diferenças de concentração entre 3,0% e 3,5%, enquanto que o titânio fica entre 1,0% e 1,5%.

As linhas ST, UV e XZ, correspondem aos perfis de composição realizados sobre a seção longitudinal da região C-C, como mostra a figura 4.18(b), tendo sido definidas pelo aspecto visual. A linha ST foi traçada numa região que aparentemente corresponde a uma seqüência de ramificações secundárias; a linha UV numa seqüência de ramificações terciárias e a linha XZ foi traçada ao longo de uma região próxima à metade do espaçamento primário. A partir dos perfis das figuras 4.21 e 4.22, observa-se que a microsegregação é menor entre as ramificações secundárias (ST), aumentando em direção à metade do espaçamento primário (UV e XZ).

A região do pé do lingote (C-P) foi analisada pelas linhas GH, IJ e KL para a seção transversal e MN, OP e QR para a seção longitudinal. A estrutura de solidificação na região do pé do lingote é mais fina, com espaçamentos dendríticos menores e poucas ramificações terciárias visíveis. Na micrografia da figura 4.23(a), nota-se uma concentração maior de soluto entre as células dendríticas, o que é confirmado pelos perfis GH e IJ das figuras 4.24 e 4.25. Na seção longitudinal, a linha MN atravessa braços

dendríticos secundários, bem como um eixo dendrítico primário, que corresponde à região de menor concentração de soluto do perfil MN da figura 4.26. As linhas OP e QR foram definidas ao longo de duas células dendríticas e de braços dendríticos secundários, respectivamente. Os perfis das figuras 4.26 e 4.27 deixam claro o crescimento dendrítico tipo placa dessa região, onde as ramificações secundárias são muito próximas, formando placas pobres em soluto.

4.2.2 Determinação do Grau de Microsegregação

O grau de microsegregação foi determinado através do cálculo do índice de microsegregação, definido no item 3.5 ($I_s = C_M/C_m$). Microanálises químicas pontuais e quantitativas, utilizadas para a determinação das máximas e mínimas concentrações, foram realizadas em quinze amostras, cujas localizações e identificações correspondem às apresentadas na figura 4.2.

Como foi visto até agora, é possível, através de metalografia, localizar pontos de máxima e mínima concentração de soluto no lingote bruto de fusão, com base na estrutura de solidificação. Para a determinação do grau de microsegregação representativo da amostra foram escolhidos cinco eixos dendríticos primários de grãos diferentes, correspondentes aos pontos de mínima, e cinco regiões interdendríticas, próximas aos mesmos, correspondentes aos pontos de máxima concentração de soluto. Foi calculado o índice de microsegregação para cada par de elemento, sendo que o índice correspondente à amostra foi obtido pela média e seu respectivo desvio padrão.

A figura 4.28 apresenta graficamente a variação dos índices de microsegregação ao longo da altura e do raio do lingote. As nomenclaturas indicadas nos eixos x são referentes às aplicadas na figura 4.2. As médias das microanálises, bem como as dos índices de microsegregação, estão nas tabelas 4.4 e 4.5, respectivamente.

Índice de Microsegregação

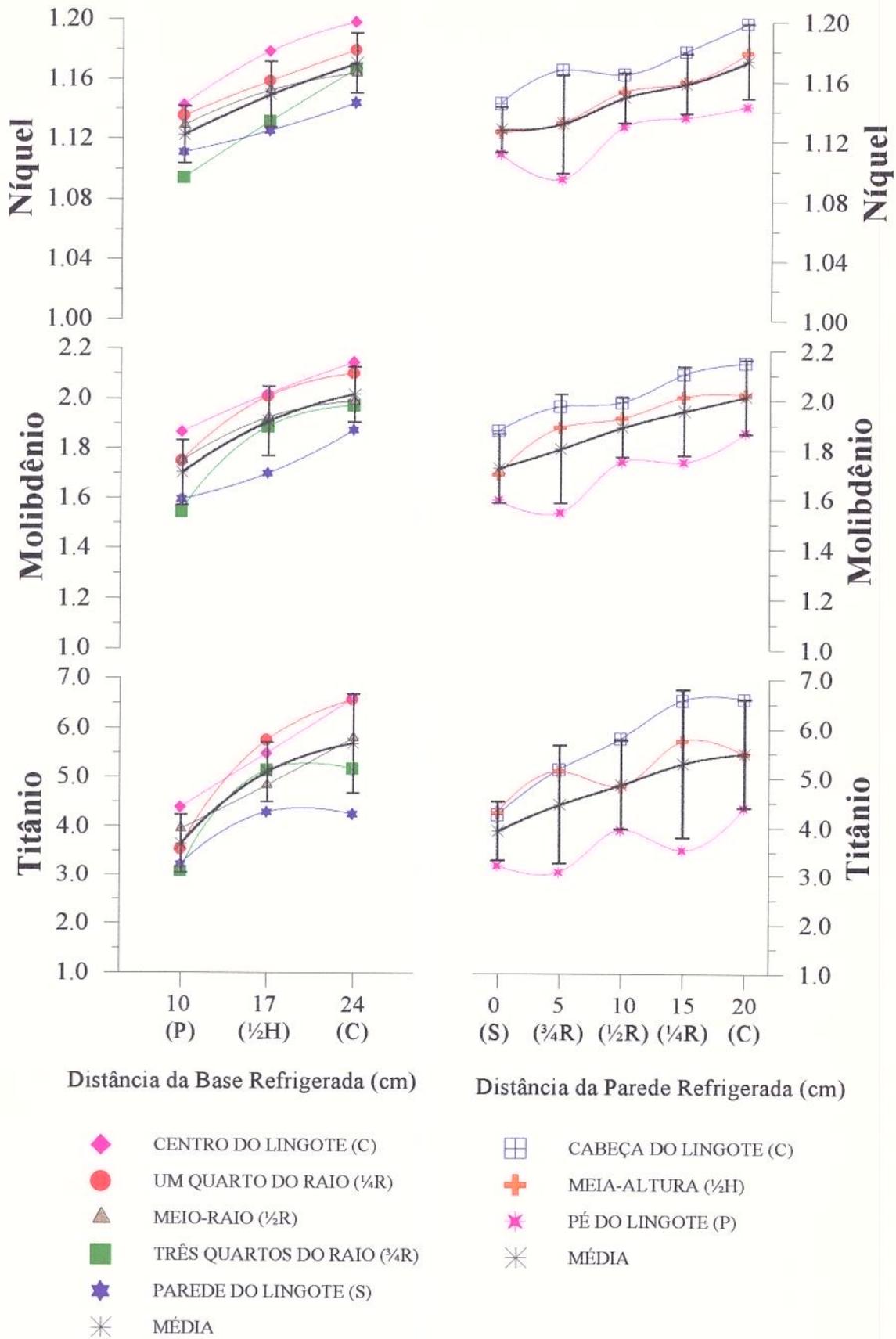


Figura 4.28 - Variação dos índices de microsegregação do titânio, molibdênio e níquel ao longo da altura e do raio do lingote.

Tabela 4.4 - Médias dos teores dos elementos níquel, molibdênio e titânio nos eixos dendríticos primários (pontos de mínima) e espaços interdendríticos (pontos de máxima), para as quinze amostras analisadas. Porcentagens em peso.

Amostra	Região	Titânio	Molibdênio	Níquel
C-C	Mínima	0,35 ± 0,01	3,61 ± 0,08	17,63 ± 0,13
	Máxima	2,32 ± 0,18	7,81 ± 0,49	21,10 ± 0,62
¼R-C	Mínima	0,35 ± 0,04	3,69 ± 0,10	17,68 ± 0,15
	Máxima	2,31 ± 0,12	7,75 ± 0,16	20,86 ± 0,20
½R-C	Mínima	0,36 ± 0,02	3,64 ± 0,10	17,88 ± 0,18
	Máxima	2,09 ± 0,10	7,24 ± 0,23	20,82 ± 0,26
¾R-C	Mínima	0,39 ± 0,03	3,82 ± 0,11	17,78 ± 0,21
	Máxima	2,02 ± 0,14	7,55 ± 0,17	20,76 ± 0,28
S-C	Mínima	0,44 ± 0,05	3,73 ± 0,12	17,78 ± 0,18
	Máxima	1,86 ± 0,10	7,01 ± 0,27	20,35 ± 0,23
C-½H	Mínima	0,38 ± 0,03	3,66 ± 0,10	17,57 ± 0,10
	Máxima	2,09 ± 0,15	7,39 ± 0,30	20,72 ± 0,32
¼R-½H	Mínima	0,36 ± 0,03	3,59 ± 0,10	17,65 ± 0,12
	Máxima	2,08 ± 0,15	7,22 ± 0,12	20,46 ± 0,20
½R-½H	Mínima	0,39 ± 0,01	3,67 ± 0,10	17,68 ± 0,10
	Máxima	1,88 ± 0,12	7,06 ± 0,16	20,38 ± 0,10
¾R-½H	Mínima	0,38 ± 0,03	3,69 ± 0,15	17,65 ± 0,14
	Máxima	1,95 ± 0,10	6,97 ± 0,12	19,98 ± 0,37
S-½H	Mínima	0,41 ± 0,02	3,86 ± 0,33	17,57 ± 0,19
	Máxima	1,75 ± 0,11	6,56 ± 0,10	19,79 ± 0,20
C-P	Mínima	0,36 ± 0,02	3,67 ± 0,13	17,63 ± 0,10
	Máxima	1,59 ± 0,11	6,90 ± 0,27	20,18 ± 0,14
¼R-P	Mínima	0,37 ± 0,03	3,70 ± 0,14	17,57 ± 0,14
	Máxima	1,31 ± 0,08	6,47 ± 0,10	19,96 ± 0,20
½R-P	Mínima	0,37 ± 0,05	3,69 ± 0,10	17,68 ± 0,16
	Máxima	1,46 ± 0,13	6,46 ± 0,21	19,96 ± 0,26
¾R-P	Mínima	0,37 ± 0,04	3,99 ± 0,22	17,98 ± 0,11
	Máxima	1,14 ± 0,09	6,18 ± 0,11	19,68 ± 0,22
S-P	Mínima	0,37 ± 0,03	3,76 ± 0,10	17,72 ± 0,13
	Máxima	1,19 ± 0,05	6,01 ± 0,11	19,70 ± 0,19

Tabela 4.5 - Valores dos índices de microsegregação do titânio, molibdênio e níquel para as quinze amostras retiradas do lingote e a média geral do lingote. Os valores entre parênteses correspondem aos erros relativos.

Amostra	Titânio	Molibdênio	Níquel	Amostra	Titânio	Molibdênio	Níquel
C-C	6,63 ± 0,55	2,16 ± 0,14	1,20 ± 0,04	$\frac{3}{4}$ R- $\frac{1}{2}$ H	5,14 ± 0,48	1,89 ± 0,08	1,13 ± 0,02
$\frac{1}{4}$ R-C	6,58 ± 0,82	2,10 ± 0,07	1,18 ± 0,02	S- $\frac{1}{2}$ H	4,29 ± 0,34	1,70 ± 0,15	1,13 ± 0,02
$\frac{1}{2}$ R-C	5,80 ± 0,42	1,99 ± 0,08	1,16 ± 0,02	C-P	4,40 ± 0,39	1,88 ± 0,10	1,14 ± 0,01
$\frac{3}{4}$ R-C	5,18 ± 0,54	1,97 ± 0,07	1,17 ± 0,02	$\frac{1}{4}$ R-P	3,54 ± 0,36	1,75 ± 0,07	1,14 ± 0,01
S-C	4,26 ± 0,54	1,87 ± 0,09	1,14 ± 0,02	$\frac{1}{2}$ R-P	3,95 ± 0,63	1,75 ± 0,07	1,13 ± 0,02
C- $\frac{1}{2}$ H	5,49 ± 0,59	2,02 ± 0,10	1,18 ± 0,02	$\frac{3}{4}$ R-P	3,07 ± 0,41	1,55 ± 0,09	1,09 ± 0,01
$\frac{1}{4}$ R- $\frac{1}{2}$ H	5,75 ± 0,63	2,01 ± 0,06	1,16 ± 0,02	S-P	3,22 ± 0,29	1,60 ± 0,05	1,11 ± 0,01
$\frac{1}{2}$ R- $\frac{1}{2}$ H	4,84 ± 0,33	1,92 ± 0,06	1,15 ± 0,01	Média Geral	4,81 ± 1,12 (± 29%)	1,88 ± 0,17 (± 19%)	1,15 ± 0,03 (± 19%)

A partir dos valores das tabelas 4.4 e 4.5, observa-se que a concentração de soluto nas regiões de mínima varia muito pouco para todos os elementos analisados e que as variações dos índices de microsegregação estão associadas, quase que exclusivamente, a variações das concentrações máximas.

Observando a figura 4.28, nota-se que o grau de microsegregação varia tanto ao longo da altura como ao longo do raio, sendo que a microsegregação aumenta à medida em que aumentam as distâncias da parede e da base da lingoteira. O titânio é o elemento de maior variação atingindo índices de microsegregação de 6,63 no cento do lingote próximo a cabeça e 3,22 na parede do lingote próximo ao pé, seguido pelo molibdênio e pelo níquel.

Para discutir as possíveis causas das variações dos índices de microsegregação, torna-se necessário avaliar as condições de solidificação dos diversos pontos analisados ao

longo do lingote. No item 4.1.3 foi verificado que a estrutura de solidificação torna-se mais grosseira à medida em que aumenta as distâncias da parede e da base da lingoteira. Esse fato está relacionado com a contínua diminuição do gradiente térmico a partir da parede e da base da lingoteira, acarretando uma diminuição da taxa de resfriamento. Segundo a literatura^[31], o grau de microsegregação diminui com o aumento da taxa de resfriamento, para o caso de solidificação unidirecional. Portanto, a variação do grau de microsegregação ao longo do lingote está diretamente relacionado com a diminuição da taxa de resfriamento, à medida em que a poça de metal líquido se distancia da base da lingoteira.

Cabe nesse momento observar que nos processos de refusão podem ser definidas três situações em relação às condições térmicas envolvidas. A primeira situação compreende o período inicial da refusão, onde as condições térmicas mudam continuamente, em função da distância da base refrigerada. Entretanto, após uma certa distância da base, o processo de refusão entra num regime permanente, onde as condições térmicas praticamente não mudam, caracterizando a segunda situação. A terceira e última situação corresponde ao final da refusão, quando é desligada a corrente elétrica. Normalmente, a situação de regime permanente é alcançada a uma distância da base refrigerada equivalente a uma vez e meia o diâmetro do lingote^[42]. No caso do lingote de estudo, devido a pequena altura, este provavelmente não atingiu a situação de regime permanente.

4.2.3 Sumário

A partir da estrutura de solidificação, revelada pelo reagente metalográfico 4 da tabela 3.1, e dos perfis de concentração definidos e apresentados nas figuras 4.18 a 4.27, é possível avaliar-se a distribuição dos pontos de máxima e mínima concentração de soluto, através de metalografia.

Na região do pé do lingote, a estrutura de solidificação é mais fina se comparada à da cabeça, apresentando uma distribuição homogênea das regiões de máxima concentração de soluto, predominantemente ao longo do espaçamento dendrítico primário, bem como índices de microsegregação menores. Esse tipo de distribuição, associado à baixa variação de composição ao longo das ramificações secundárias, sugere crescimento dendrítico tipo placa, onde a microsegregação entre as ramificações secundárias é significativamente menor que a verificada entre os braços primários.

Na região da cabeça do lingote observou-se uma estrutura de solidificação mais grosseira e uma distribuição das regiões de máxima concentração de soluto relativamente heterogênea, com uma tendência a maior microsegregação ao longo do espaçamento dendrítico primário.

4.3 Tratamento Térmico de Homogeneização

4.3.1 Introdução

Uma das formas mais utilizadas para minimizar a microsegregação é a realização de tratamentos térmicos de homogeneização. Esses tratamentos são, via de regra, realizados a temperaturas elevadas, da ordem de 80% da temperatura de fusão da liga, com o intuito de acelerar o processo de difusão. Exceções são feitas para materiais onde o elemento segregado possui alto coeficiente de difusão, sendo possível, nesses casos, utilizar-se temperaturas menores.

Como exposto no item “objetivos”, a microsegregação será estudada em função do tratamento térmico de homogeneização e da conformação mecânica. O efeito dos tratamentos será analisado em função das alterações microestruturais provocadas e da variação dos índices de microsegregação.

Neste estudo foi utilizada a temperatura de 1200°C para os tratamentos de homogeneização, por estar na faixa de temperatura utilizada e recomendada por alguns pesquisadores^[32,33]. Foram realizados seis tratamentos com tempos de 1, 3, 6, 12, 24 e 48 horas, visando avaliar a evolução microestrutural associada à homogeneização.

Devido à heterogeneidade da estrutura de solidificação e da variação do espaçamento dendrítico (analisado no item 4.1.3), o estudo relativo ao efeito do tratamento de homogeneização foi realizado em duas regiões distintas: no centro do lingote, próximo à cabeça (região da amostra C-C), onde foram verificados espaçamentos maiores e uma distribuição das ilhas de austenita mais heterogênea (vide item 4.1.2), e próximo ao pé (região da amostra C-P), com espaçamentos menores e distribuição mais homogênea.

4.3.2 Microestrutura

As alterações microestruturais provocadas pelo tratamento térmico de homogeneização, entre 1 e 48 horas, foram avaliadas através de microscopia ótica. Em primeiro lugar, analisou-se as alterações microestruturais relacionadas à fase austenítica caracterizada no item 4.1.2, seguindo-se uma avaliação das mudanças provocadas no aspecto da estrutura de solidificação.

Nas amostras analisadas no item 4.1.2, de uma maneira geral, a fase austenítica observada apresentou-se predominantemente sob a forma de ilhas (ou *pools*, termo utilizado em inglês), tanto para o caso da austenita retida, no material bruto de fusão, como para a austenita revertida, após o tratamento térmico de envelhecimento. Observou-se que após uma hora de homogeneização as ilhas de austenita retida (figura 4.9) foram eliminadas. Entretanto, a presença de ilhas de fase austenítica revertida ainda foi constatada, mesmo após homogeneizações mais longas.

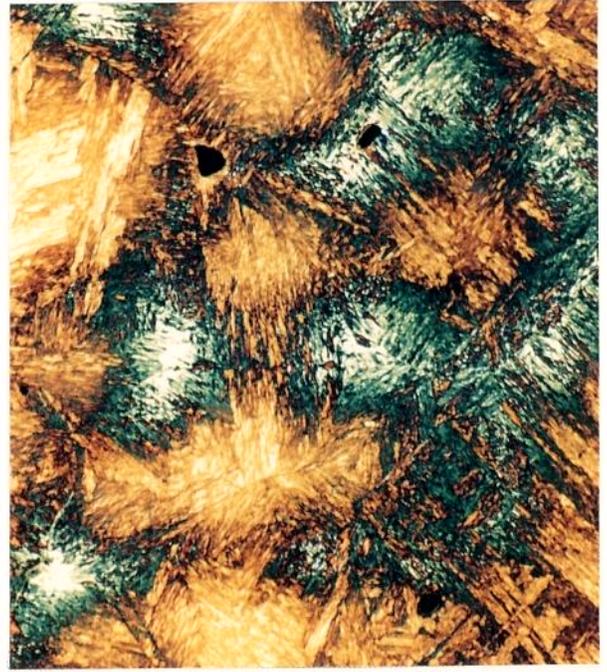
O tratamento térmico de homogeneização afeta a morfologia dessas ilhas de austenita revertida, as quais diminuem de tamanho e aumentam em número, situação característica de regiões com menor grau de microsegregação. Com o aumento do tempo de homogeneização, o tamanho dessas ilhas é bastante reduzido, tornando difícil a observação da fase austenítica por microscopia ótica. A figura 4.29 ilustra o comportamento observado através de quatro micrografias características de amostras homogeneizadas por 1, 3, 6 e 12 horas.

As figuras 4.30 e 4.31 apresentam micrografias representativas da evolução microestrutural das amostras homogeneizadas a 1200°C e envelhecidas a 480°C por 3 horas. Verificou-se, na amostra da região C-P, tratada por 6 horas, e na amostra da região C-C, tratada por 24 horas, que as ilhas de fase austenítica revertida tornam-se muito pequenas, dificultando a sua observação por microscopia ótica. A diferença entre os tempos de homogeneização, necessários para a “eliminação” da fase austenítica revertida no pé e na cabeça do lingote, está provavelmente associada às diferentes estruturas de solidificação de cada região. Supondo que o aparecimento de fase austenítica esteja somente associado a uma determinada composição dos elementos microsegregados, a região C-P atingirá tal composição mais rapidamente, devido aos menores espaçamentos dendríticos verificados nessa região ($\lambda_1 = 170\mu\text{m}$, $\lambda_2 = 70\mu\text{m}$ e $\lambda_3 = 54\mu\text{m}$ para a região C-P; $\lambda_1 = 616\mu\text{m}$, $\lambda_2 = 110\mu\text{m}$ e $\lambda_3 = 90\mu\text{m}$ para a região C-C) e à menor quantidade de soluto referente aos pontos de máxima (1,59%Ti, 6,90%Mo e 20,18%Ni para a região C-P; 2,32%Ti, 7,81%Mo e 21,10%Ni para a região C-C).

Como já foi visto no item 4.1.2 e 4.2.1, é possível observar a estrutura de solidificação nas condições bruta de fusão e envelhecida. Na condição bruta de fusão, a variação de composição química afeta o processo de deposição de óxidos durante o ataque metalográfico com o reagente 4 da tabela 3.1. Nas amostras envelhecidas, os diferentes graus de precipitação, devido à variação do teor dos elementos que formam intermetálicos,



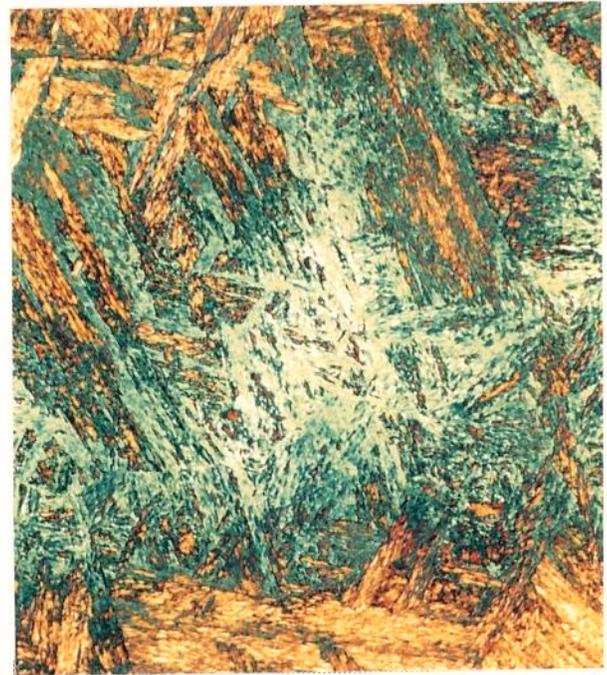
(a)



(b)



(c)



(d)

100 μm

Figura 4.29 - Aspecto microestrutural das ilhas de austenita revertida em função do tempo de homogeneização. (a) 1 hora. (b) 3 horas. (c) 6 horas. (d) 12 horas.

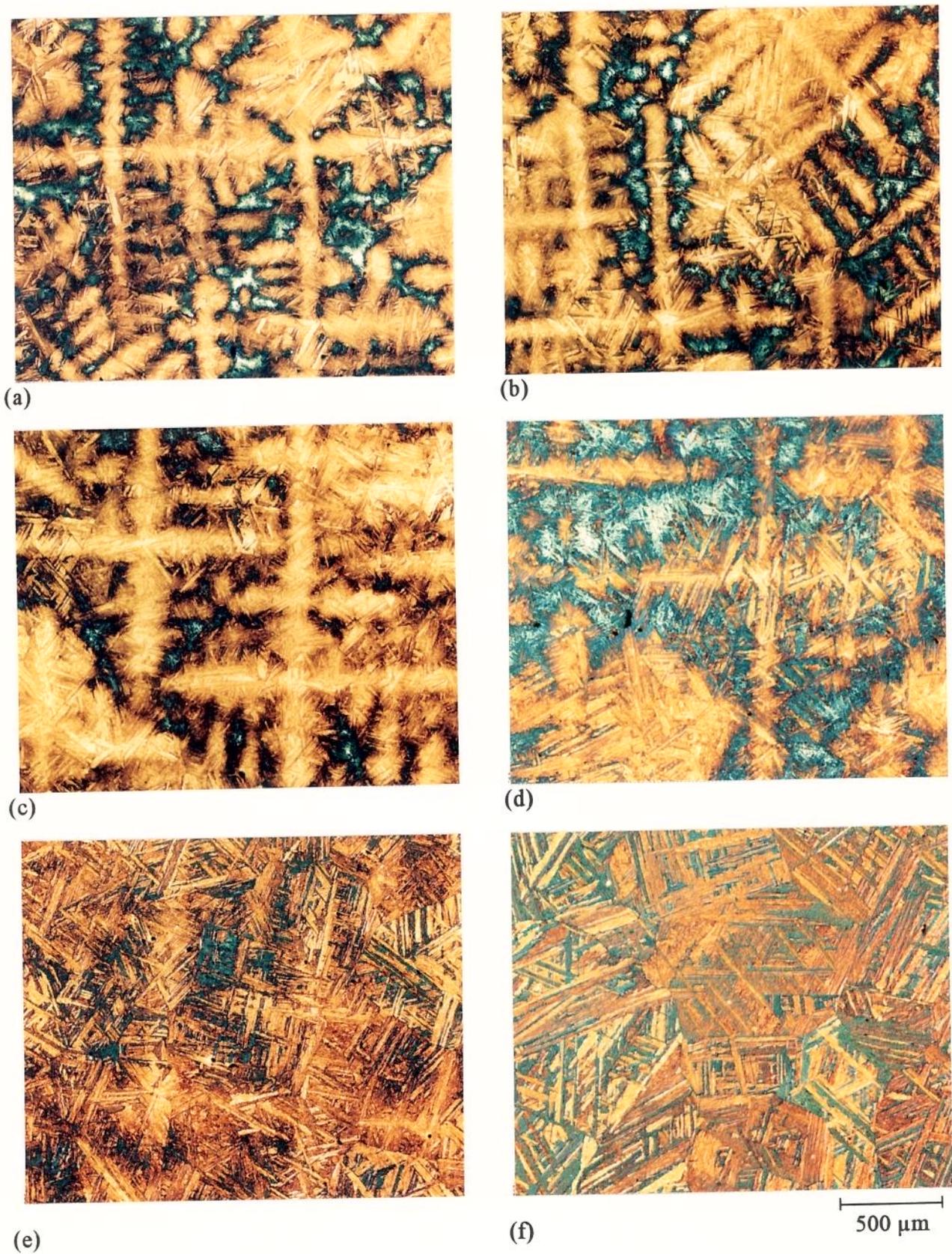


Figura 4.30 - Aspecto microestrutural da seção transversal das amostras da região C-C, homogeneizadas e envelhecidas. (a) 1 hora. (b) 3 horas. (c) 6 horas. (d) 12 horas. (e) 24 horas. (f) 48 horas.

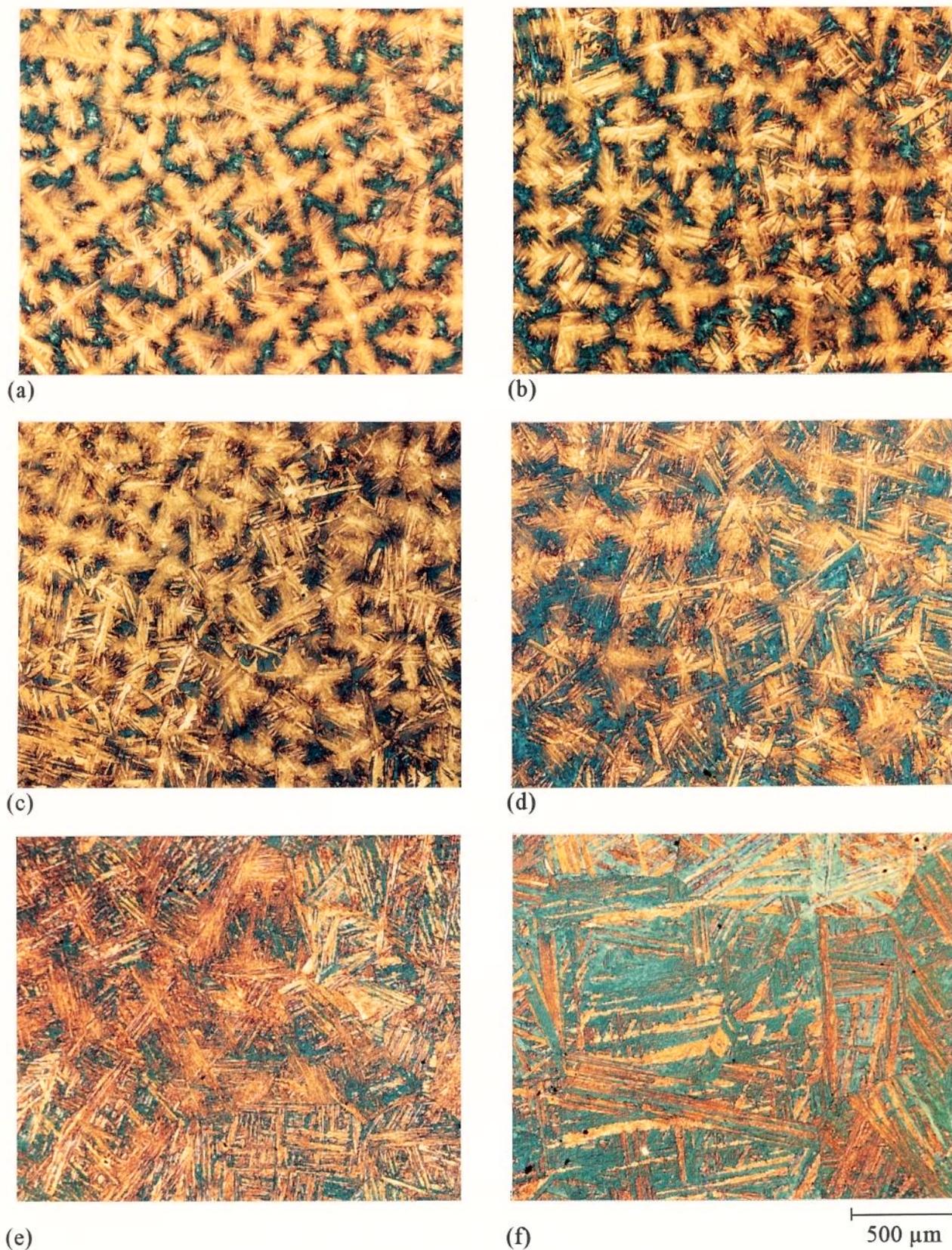


Figura 4.31 - Aspecto microestrutural da seção transversal das amostras da região C-P, homogeneizadas e envelhecidas. (a) 1 hora. (b) 3 horas. (c) 6 horas. (d) 12 horas. (e) 24 horas. (f) 48 horas.

e à presença de fase austenítica, produzem comportamentos diferenciados durante o ataque metalográfico. Entretanto, como pode ser observado nas figuras 4.30 e 4.31, a homogeneização química provocada pelo tratamento térmico implica numa dificuldade crescente de visualização da estrutura de solidificação.

Um dos problemas que surgem com a dificuldade de visualização da estrutura de solidificação é relativo ao método adotado para se determinar os pontos de máxima e mínima concentração de soluto, baseado na observação dessa estrutura. Felizmente, o reagente 4 da tabela 3.1 mostrou-se bastante eficiente, mesmo para amostras homogeneizadas. Entretanto, para o uso desse reagente, as amostras devem estar no estado solubilizado, impossibilitando uma avaliação da presença de austenita revertida.

As figuras 4.32 a 4.35 apresentam a visualização das estruturas de solidificação das amostras homogeneizadas. As figuras 4.32 e 4.33 correspondem às amostras relativas à cabeça do lingote, seções transversal e longitudinal, respectivamente. Com o aumento do tempo de homogeneização, nota-se que os contornos das ramificações dendríticas tornam-se mais difusos, com uma transição de cor mais suave. Esse tipo de comportamento do aspecto microestrutural está, provavelmente, relacionado à diminuição do gradiente de concentração de soluto, decorrente da homogeneização. Na amostra com 24 horas de homogeneização, a variação de coloração ao longo das ramificações secundárias e terciárias diminui bastante, indicando uma homogeneização química bastante avançada. Para 48 horas, ainda é possível observar a estrutura de solidificação, mas com um aspecto bastante difuso.

Nas amostras do pé do lingote, referentes às figuras 4.34 e 4.35, a perda de definição dos contornos dendríticos também foi verificada. O comportamento geral do aspecto da microestrutura até 12 horas de homogeneização é bastante semelhante ao observado para a cabeça do lingote. Para 24 horas, observa-se o início do desaparecimento das ramificações secundárias, tanto na seção longitudinal como na transversal. Com 48 horas de homogeneização são observados apenas os eixos dendríticos primários. Para analisar quantitativamente o efeito de homogeneização é determinado o grau de microsegregação.

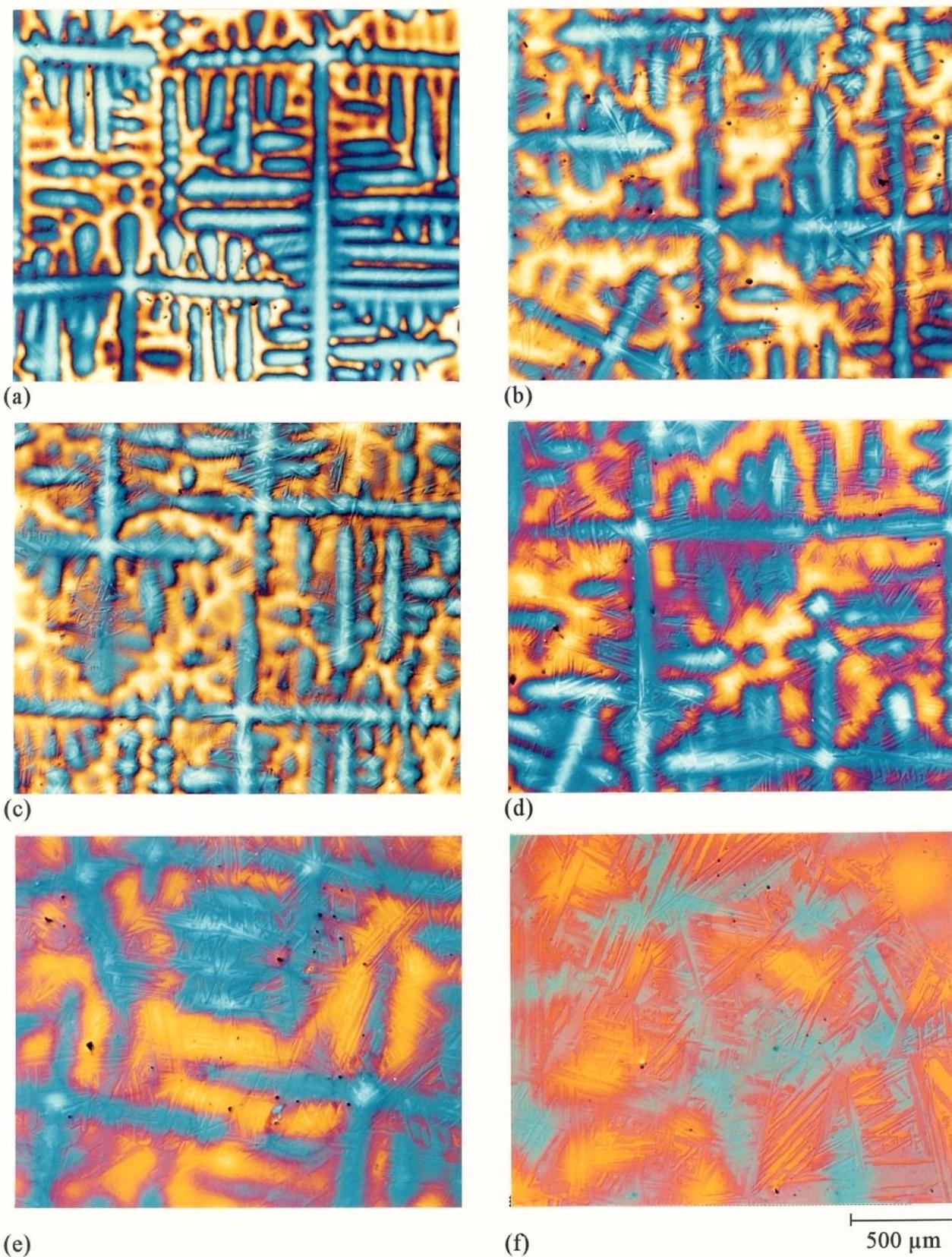


Figura 4.32 - Aspecto microestrutural da seção transversal das amostras homogeneizadas da região C-C. (a) 1 hora. (b) 3 horas. (c) 6 horas. (d) 12 horas. (e) 24 horas. (f) 48 horas.

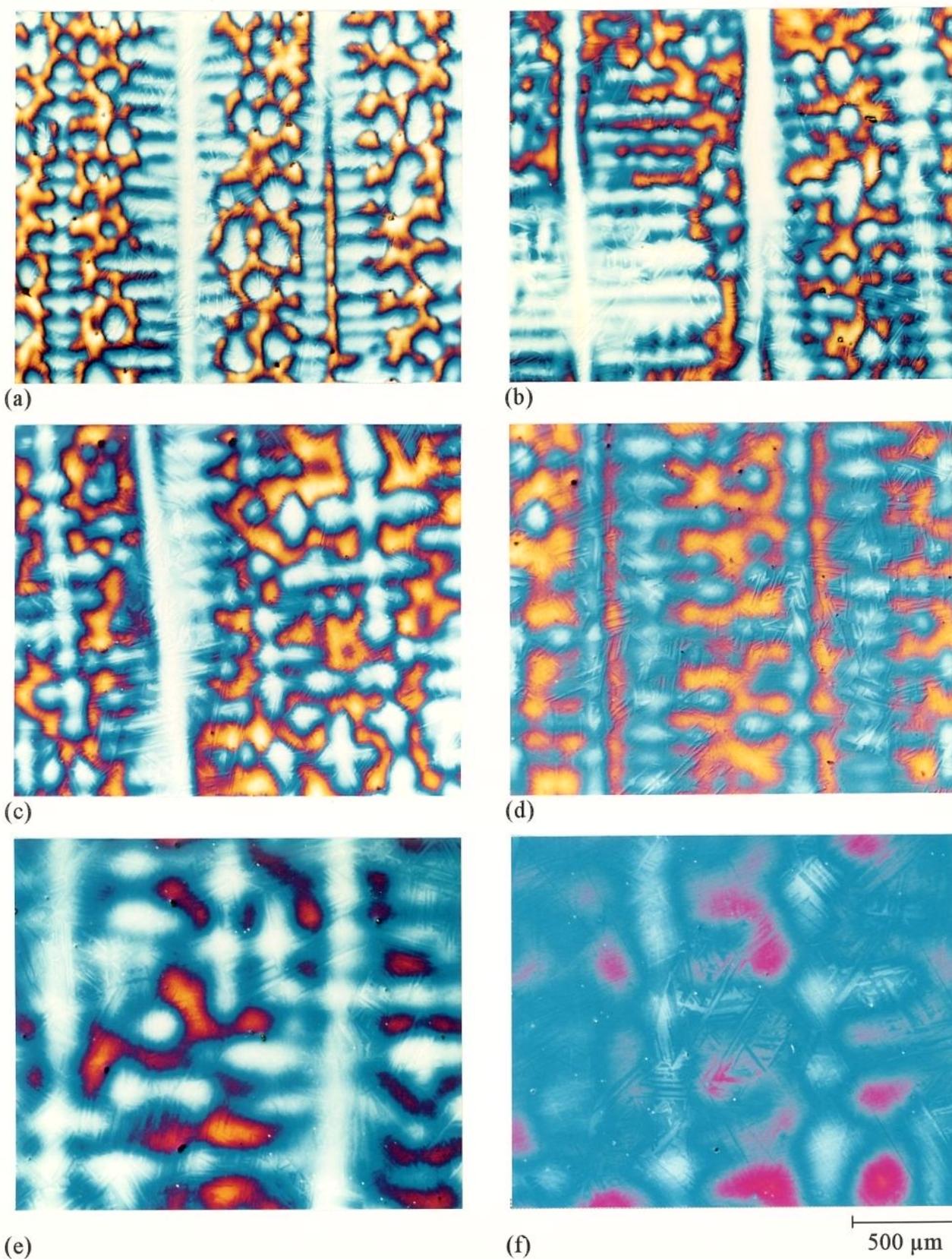


Figura 4.33 - Aspecto microestrutural da seção longitudinal das amostras homogeneizadas da região C-C. (a) 1 hora. (b) 3 horas. (c) 6 horas. (d) 12 horas. (e) 24 horas. (f) 48 horas.

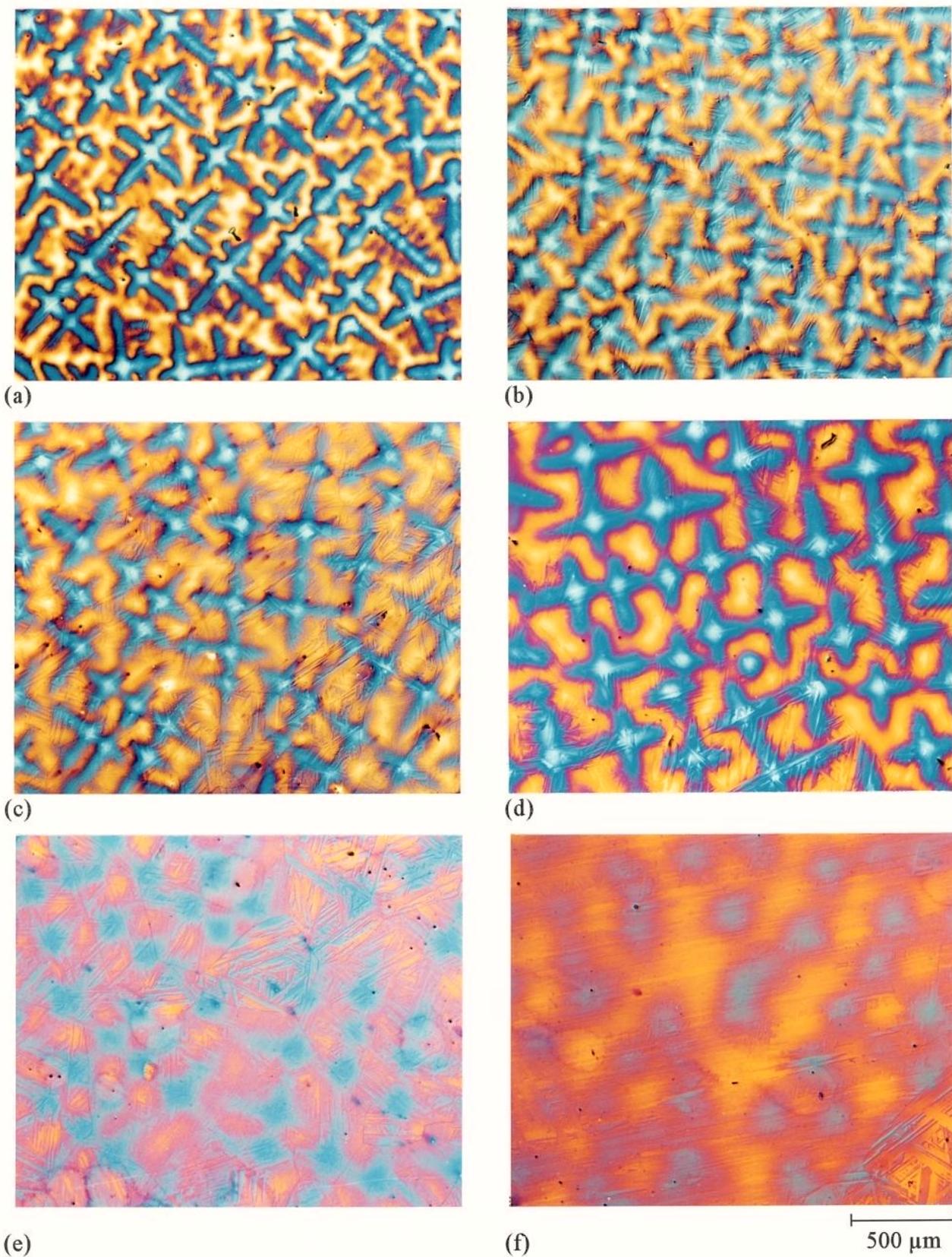


Figura 4.34 - Aspecto microestrutural da seção transversal das amostras homogeneizadas da região C-P. (a) 1 hora. (b) 3 horas. (c) 6 horas. (d) 12 horas. (e) 24 horas. (f) 48 horas.

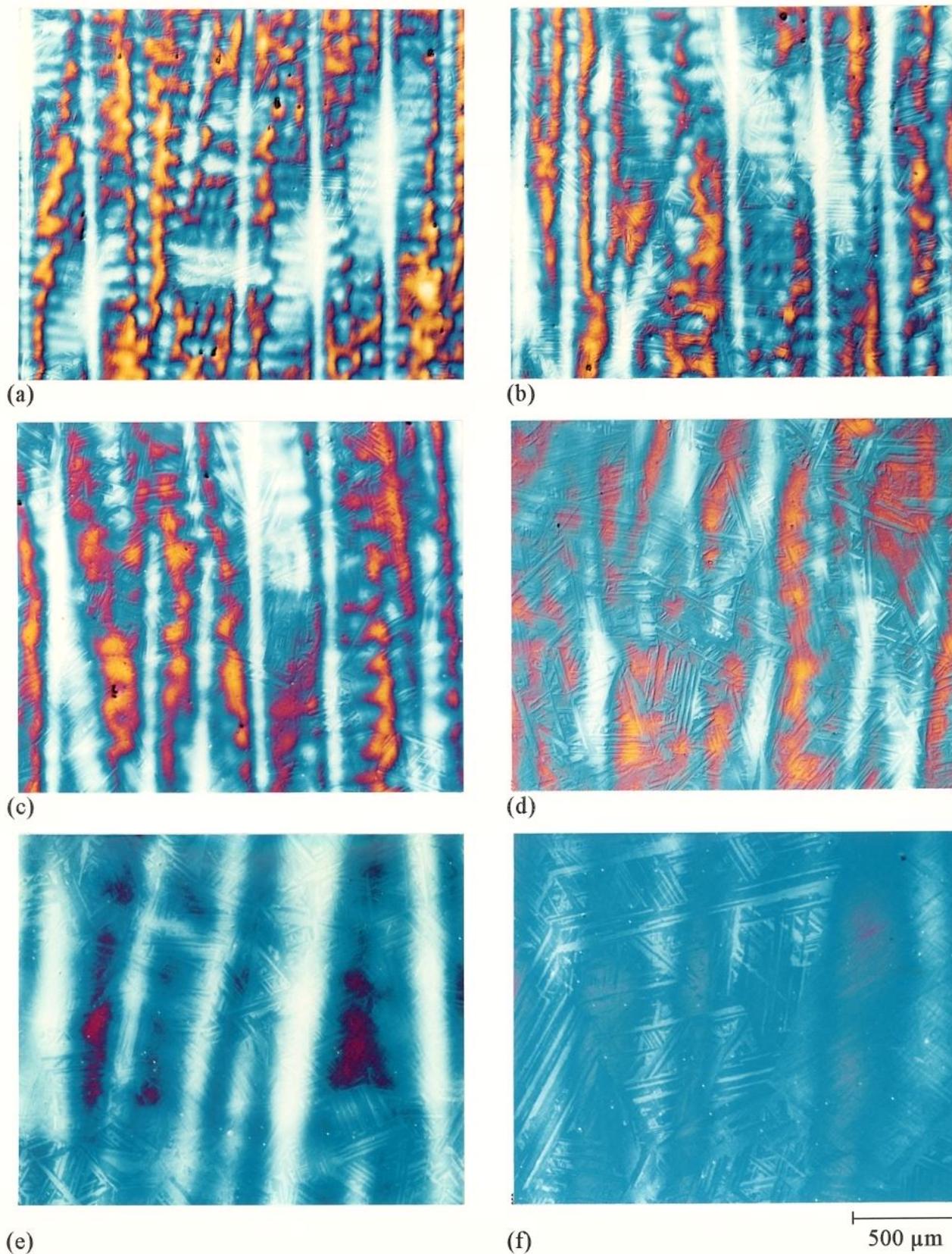


Figura 4.35 - Aspecto microestrutural da seção longitudinal das amostras homogeneizadas da região C-P. (a) 1 hora. (b) 3 horas. (c) 6 horas. (d) 12 horas. (e) 24 horas. (f) 48 horas.

4.3.3. Grau de Microsegregação

Assim como no item 4.2.2, o grau de microsegregação foi analisado em função do índice de microsegregação. Porém, para melhor avaliar o comportamento do grau de microsegregação com o tempo de homogeneização, foi utilizado também o cálculo do índice de microsegregação residual, conforme definido no item 3.5. Para determinação destes valores efetuou-se microanálises pontuais de raios-X nas regiões de máxima e de mínima concentração de soluto.

As tabelas 4.6 e 4.7 apresentam os valores de máxima e mínima concentração de soluto e, também, os índices de microsegregação referentes às duas regiões estudadas. As tabelas 4.8 e 4.9 apresentam os resultados dos cálculos dos índices de microsegregação residual.

Avaliando os valores de composição obtidos nas duas regiões estudadas (C-C e C-P) e comparando-os com as observações sobre a microestrutura realizadas no item anterior (4.3.2), constata-se que a eliminação da fase austenítica revertida está relacionada a um teor mínimo dos elementos microsegregados. Para as amostras do pé do lingote (região C-P), verificou-se que, na amostra homogeneizada por 6 horas, não foi mais possível observar a fase austenítica revertida por microscopia ótica, sendo que a concentração de soluto nos pontos de máxima dessa amostra foi da ordem de 0,95%Ti-5,6%Mo-19,4%Ni. Para a região da cabeça do lingote (região C-C), a fase austenítica revertida “desaparece” na amostra com 24 horas de homogeneização. A concentração de soluto nos pontos de máxima, nessa amostra, foi da ordem de 0,94%Ti-5,4%Mo-19,5%Ni, apresentando-se portanto bem próxima dos níveis da amostra relativa ao pé do lingote.

As figuras 4.36 e 4.37 apresentam, através de gráficos, os dados das tabelas 4.8 e 4.9, com suas respectivas barras de erro. Todas as curvas apresentam duas tendências quanto a taxa de homogeneização: a primeira, para um intervalo de tempo mais curto, entre 0 e 6 horas, onde a taxa de homogeneização é mais alta, e a segunda, com uma taxa de homogeneização menor, para um intervalo de tempo mais longo, entre 6 e 48 horas.

Tabela 4.6 - Concentração dos elementos segregados obtidos nas microanálises de raios-X dos centros dendríticos (Mínima) e espaços interdendríticos (Máxima), e os respectivos índices de microsegregação. Resultados referentes a amostras retiradas da região C-C. Porcentagens em peso.

TEMPO DE HOMOGENEIZAÇÃO (h)	Concentração	Composição Química		
		Titânio (%)	Molibdênio (%)	Níquel (%)
0 (bruto de fusão)	Mínima	0,35 ± 0,01	3,61 ± 0,08	17,63 ± 0,13
	Máxima	2,32 ± 0,18	7,81 ± 0,49	21,10 ± 0,62
Índice de Microsegregação		6,63 ± 0,55	2,16 ± 0,14	1,20 ± 0,04
1	Mínima	0,37 ± 0,02	3,69 ± 0,09	17,68 ± 0,09
	Máxima	1,79 ± 0,17	6,73 ± 0,31	20,73 ± 0,34
Índice de Microsegregação		4,84 ± 0,53	1,82 ± 0,10	1,17 ± 0,02
3	Mínima	0,41 ± 0,02	3,81 ± 0,07	17,64 ± 0,07
	Máxima	1,50 ± 0,14	6,52 ± 0,19	20,13 ± 0,14
Índice de Microsegregação		3,66 ± 0,39	1,71 ± 0,06	1,14 ± 0,01
6	Mínima	0,49 ± 0,01	3,92 ± 0,11	17,83 ± 0,03
	Máxima	1,26 ± 0,05	6,17 ± 0,11	20,00 ± 0,18
Índice de Microsegregação		2,57 ± 0,11	1,57 ± 0,05	1,12 ± 0,01
12	Mínima	0,58 ± 0,02	4,18 ± 0,04	17,84 ± 0,11
	Máxima	1,03 ± 0,06	5,69 ± 0,18	19,62 ± 0,07
Índice de Microsegregação		1,78 ± 0,12	1,36 ± 0,05	1,10 ± 0,01
24	Mínima	0,61 ± 0,02	4,23 ± 0,14	17,93 ± 0,08
	Máxima	0,94 ± 0,02	5,42 ± 0,14	19,50 ± 0,11
Índice de Microsegregação		1,54 ± 0,06	1,28 ± 0,05	1,08 ± 0,01
48	Mínima	0,68 ± 0,01	4,55 ± 0,18	18,31 ± 0,07
	Máxima	0,81 ± 0,01	5,09 ± 0,07	19,06 ± 0,15
Índice de Microsegregação		1,19 ± 0,02	1,12 ± 0,05	1,04 ± 0,01

Tabela 4.7 - Concentração dos elementos segregados obtidos nas microanálises de raios-X dos centros dendríticos (Mínima) e espaços interdendríticos (Máxima), e os respectivos índices de microsegregação. Resultados referentes a amostras retiradas da região C-P. Porcentagens em peso.

TEMPO DE HOMOGENEIZAÇÃO (h)	Concentração	Composição Química		
		Titânio (%)	Molibdênio (%)	Níquel (%)
0 (bruto de fusão)	Mínima	0,36 ± 0,02	3,67 ± 0,13	17,63 ± 0,10
	Máxima	1,59 ± 0,11	6,90 ± 0,27	20,18 ± 0,14
Índice de Microsegregação		4,47 ± 0,39	1,88 ± 0,10	1,14 ± 0,01
1	Mínima	0,39 ± 0,02	3,76 ± 0,10	17,65 ± 0,11
	Máxima	1,38 ± 0,03	6,33 ± 0,08	20,16 ± 0,04
Índice de Microsegregação		3,54 ± 0,20	1,68 ± 0,05	1,14 ± 0,01
3	Mínima	0,49 ± 0,02	4,01 ± 0,10	17,73 ± 0,11
	Máxima	1,13 ± 0,11	5,86 ± 0,22	19,57 ± 0,10
Índice de Microsegregação		2,31 ± 0,24	1,46 ± 0,07	1,10 ± 0,01
6	Mínima	0,55 ± 0,02	4,09 ± 0,11	17,80 ± 0,12
	Máxima	0,95 ± 0,03	5,59 ± 0,04	19,4 ± 0,17
Índice de Microsegregação		1,73 ± 0,08	1,37 ± 0,04	1,09 ± 0,01
12	Mínima	0,57 ± 0,02	4,27 ± 0,08	17,94 ± 0,08
	Máxima	0,85 ± 0,03	5,36 ± 0,10	19,20 ± 0,05
Índice de Microsegregação		1,49 ± 0,07	1,26 ± 0,03	1,07 ± 0,01
24	Mínima	0,66 ± 0,02	4,45 ± 0,09	18,21 ± 0,07
	Máxima	0,81 ± 0,02	5,18 ± 0,08	19,15 ± 0,08
Índice de Microsegregação		1,23 ± 0,05	1,16 ± 0,03	1,05 ± 0,01
48	Mínima	0,68 ± 0,01	4,74 ± 0,12	18,49 ± 0,08
	Máxima	0,74 ± 0,01	4,99 ± 0,14	18,90 ± 0,12
Índice de Microsegregação		1,09 ± 0,02	1,05 ± 0,04	1,02 ± 0,01

Tabela 4.8 - Índices de microsegregação residual do titânio, molibdênio e níquel, calculados a partir dos resultados das microanálises de raios-X realizadas nas amostras retiradas da região C-P.

TEMPO DE HOMOGENEIZAÇÃO (h)	ÍNDICE DE MICROSSEGREGAÇÃO RESIDUAL		
	Titânio	Molibdênio	Níquel
0	1,00 ± 0,15	1,00 ± 0,18	1,00 ± 0,14
1	0,81 ± 0,09	0,80 ± 0,11	0,98 ± 0,12
3	0,52 ± 0,12	0,57 ± 0,12	0,72 ± 0,12
6	0,33 ± 0,05	0,46 ± 0,07	0,63 ± 0,12
12	0,23 ± 0,05	0,34 ± 0,07	0,49 ± 0,09
24	0,12 ± 0,04	0,23 ± 0,06	0,37 ± 0,07
48	0,05 ± 0,02	0,08 ± 0,07	0,16 ± 0,08

Tabela 4.9 - Índices de microsegregação residual do titânio, molibdênio e níquel, calculados a partir dos resultados das microanálises de raios-X realizadas nas amostras retiradas da região C-C.

TEMPO DE HOMOGENEIZAÇÃO (h)	ÍNDICE DE MICROSSEGREGAÇÃO RESIDUAL		
	Titânio	Molibdênio	Níquel
0	1,00 ± 0,14	1,00 ± 0,19	1,00 ± 0,31
1	0,72 ± 0,12	0,72 ± 0,14	0,88 ± 0,23
3	0,55 ± 0,10	0,65 ± 0,11	0,72 ± 0,17
6	0,39 ± 0,05	0,54 ± 0,09	0,63 ± 0,15
12	0,23 ± 0,05	0,36 ± 0,07	0,51 ± 0,12
24	0,17 ± 0,03	0,28 ± 0,08	0,45 ± 0,11
48	0,07 ± 0,01	0,13 ± 0,06	0,22 ± 0,08

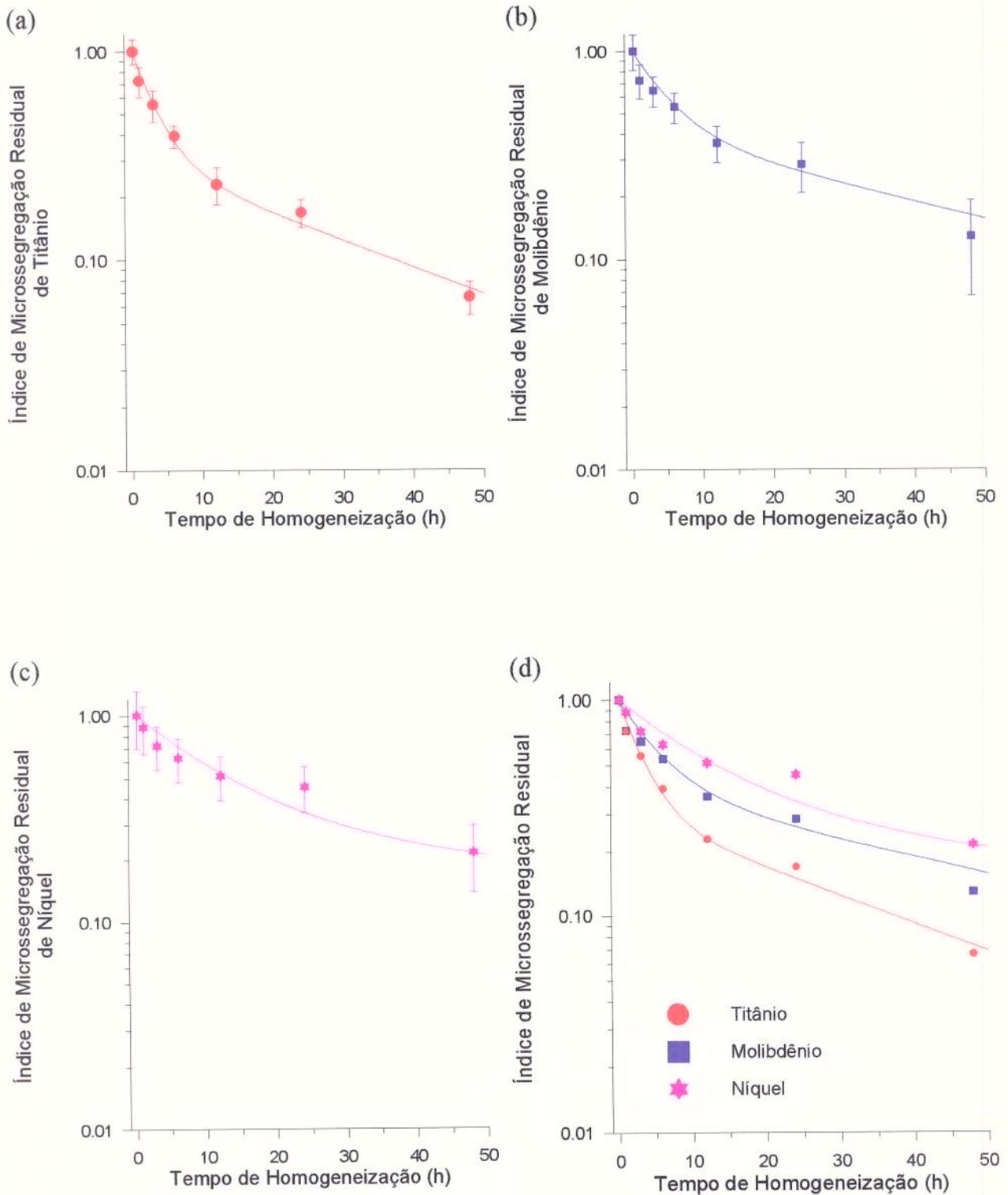


Figura 4.36 - Variação dos índices de microsegregação residual com o tempo de homogeneização, para as amostras retiradas da região da cabeça do lingote (C-C). (a) Titânio. (b) Molibdênio. (c) Níquel. (d) Comparação entre os três elementos.

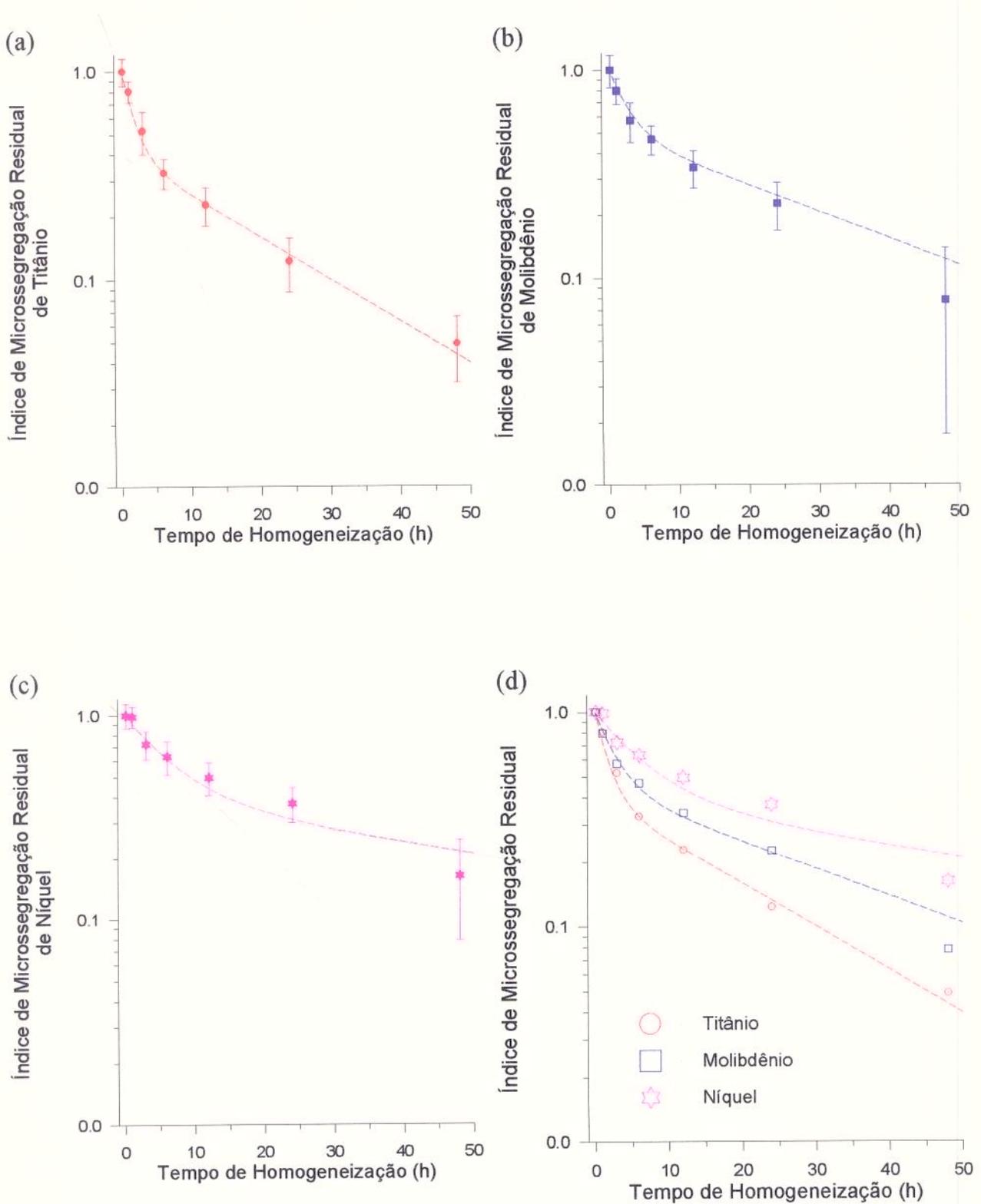


Figura 4.37 - Variação dos índices de microsegregação residual com o tempo de homogeneização, para as amostras retiradas da região do pé do lingote (C-P). (a) Titânio. (b) Molibdênio. (c) Níquel. (d) Comparação entre os três elementos.

Além disso, as curvas das figuras 4.36(d) e 4.37(d) demonstram que o titânio apresenta uma taxa de homogeneização maior, seguido pelo molibdênio e pelo níquel. Esse comportamento diferenciado entre os três elementos é função do coeficiente de difusão de cada um. Segundo informações constantes na literatura^[67], o titânio possui o maior coeficiente de difusão, seguido pelo molibdênio e pelo níquel. Porém, essas informações se referem a medidas realizadas em ligas binárias, tendo ferro como solvente. Apesar das diferenças nas condições de difusão dos elementos microsegregados, a ordem do grau de difusividade observada na literatura^[67] é, aparentemente, mantida nos aços *Maraging*.

A figura 4.38 permite uma comparação direta entre as duas regiões analisadas, sendo possível verificar que as amostras do pé do lingote apresentam tendência a uma homogeneização mais rápida. De forma geral, tanto a forma quanto a taxa de homogeneização das curvas obtidas neste estudo são bastante semelhantes as apresentadas por Cox et al.^[32] (figura 2.14).

A variação do índice de microsegregação residual, apresentado nas figuras 4.36 a 4.38, reflete o comportamento geral da amplitude de microsegregação (diferença entre a concentração máxima e a concentração mínima) ao longo do tempo de homogeneização. A velocidade com que essa amplitude diminui é, também, função da forma com que o soluto está distribuído e, conseqüentemente, do gradiente de concentração.

No item 2.2.2 apresentou-se dois modelos analíticos, utilizados na literatura para avaliar o processo de homogeneização. O primeiro, sumariado por Kurz e Fischer^[24], parte do pressuposto de que a microsegregação encontra-se predominantemente ao longo das ramificações dendríticas secundárias e que o processo de homogeneização é basicamente unidimensional. A partir disso, é proposta uma solução para a segunda lei de Fick, envolvendo uma função exponencial e uma cíclica. O segundo, utilizado por Kattamis e Flemings^[47], assume uma distribuição de soluto bidimensional idealizada propondo, da mesma maneira, uma solução envolvendo funções exponenciais e cíclicas. Apesar desses desenvolvimentos matemáticos relativamente complexos, suas aplicações ficam restritas a condições especiais de distribuição que, muitas vezes, não refletem o comportamento geral de uma amostra submetida a tratamentos térmicos de homogeneização.

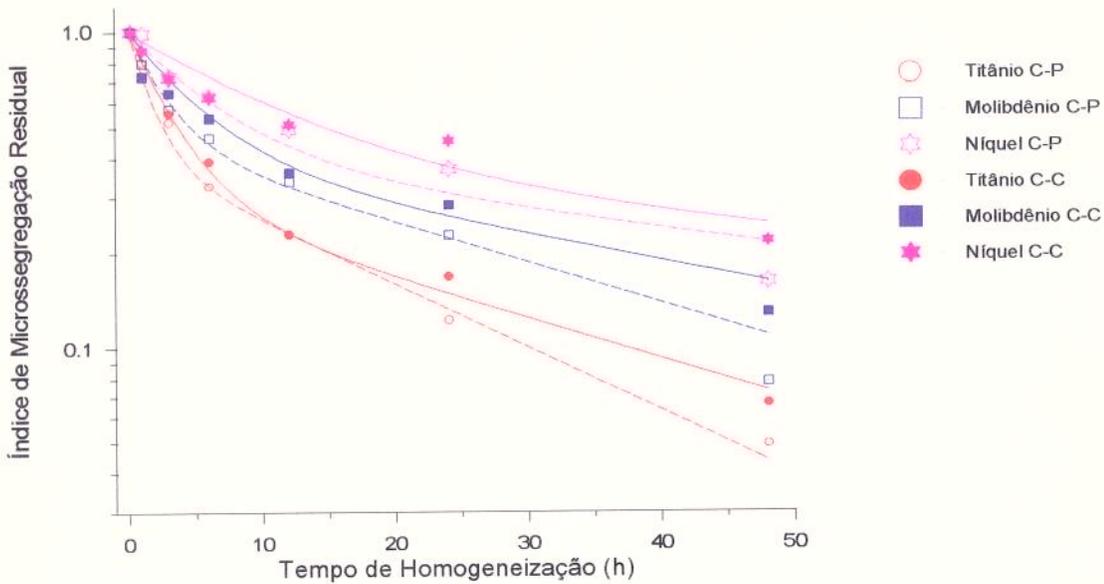


Figura 4.38 - Variação dos índices de microsegregação residual com o tempo de homogeneização, para as amostras retiradas da região da cabeça (C-C) e do pé (C-P) do lingote.

Uma forma de contornar o problema de distribuições complexas de soluto é aplicar métodos numéricos para a solução da segunda lei de Fick, através da utilização de uma equação de diferenças finitas. Entretanto, para a utilização desse método, seria necessário determinar a equação tridimensional de diferenças finitas, bem como definir um modelo de distribuição de soluto no espaço, no sentido de conhecer a distribuição inicial em todos os pontos da malha do sistema. Além disso, seriam necessárias informações sobre os coeficientes de difusão para esse sistema, que não foram localizados na literatura.

Para minimizar as dificuldades em relação à distribuição de soluto, a fim de melhor avaliar o comportamento experimental obtido, optou-se por analisar os pontos de máxima e mínima separadamente, restringindo as considerações sobre distribuição de soluto a uma região mais próxima ao ponto analisado. Para isso, definiu-se índices de microsegregação residual relativos diferenciados, com segue:

$$\delta_{SR}^M = \frac{C_M - C_o}{C_M^o - C_o} \quad \delta_{SR}^m = \frac{C_o - C_m}{C_o - C_m^o} \quad (4.1)$$

As figuras 4.39 e 4.40 apresentam, através de gráficos, os resultados calculados por meio das equações 4.1, a partir dos valores experimentais constantes das tabelas 4.6 e 4.7.

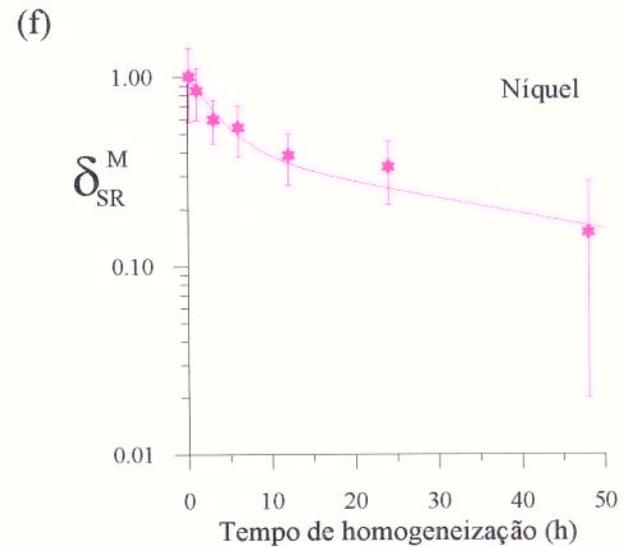
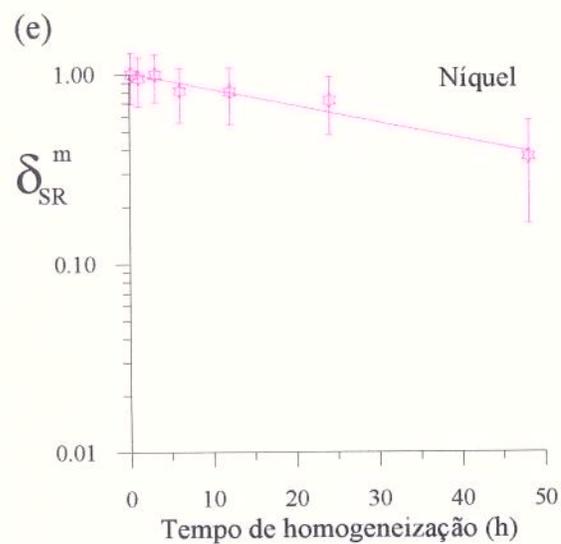
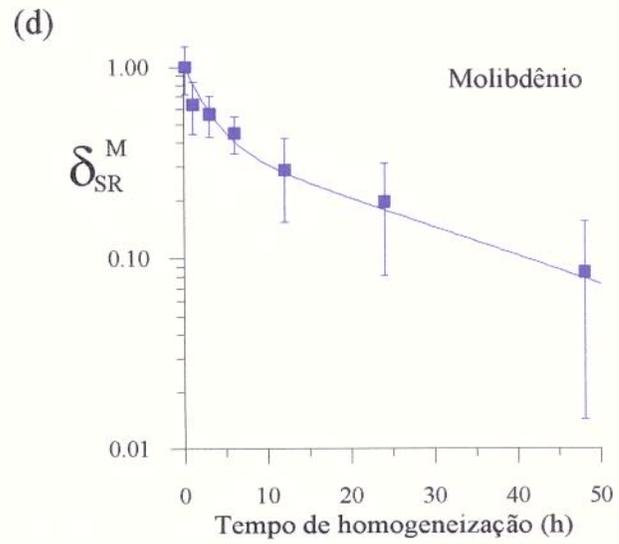
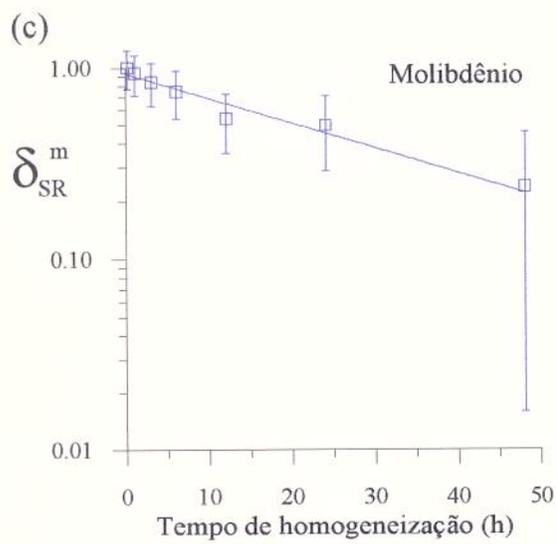
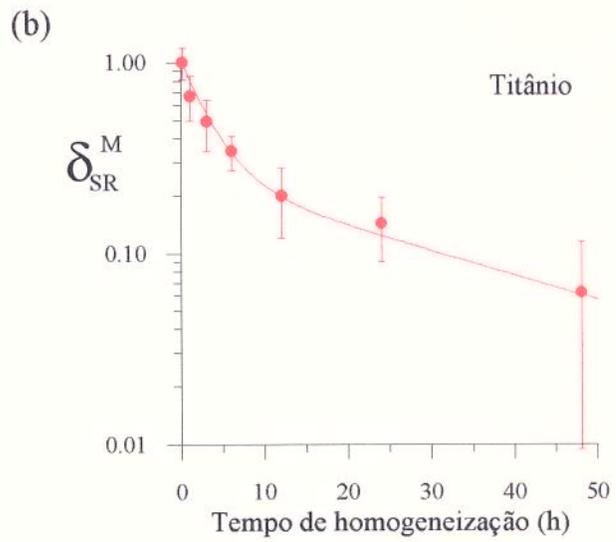
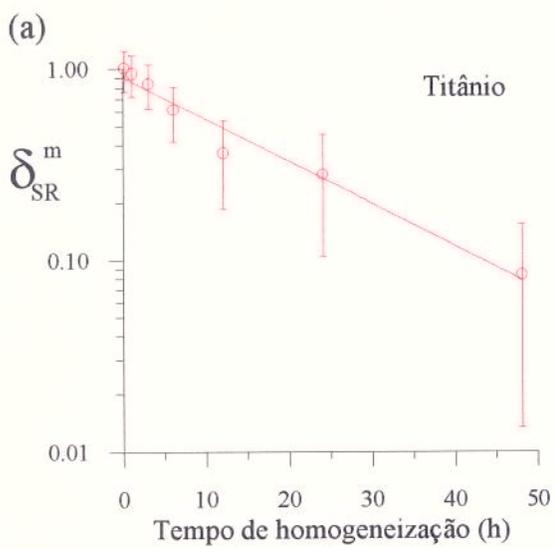


Figura 4.39 - Índices de microsegregação residual relativa referentes às amostras da cabeça do lingote.

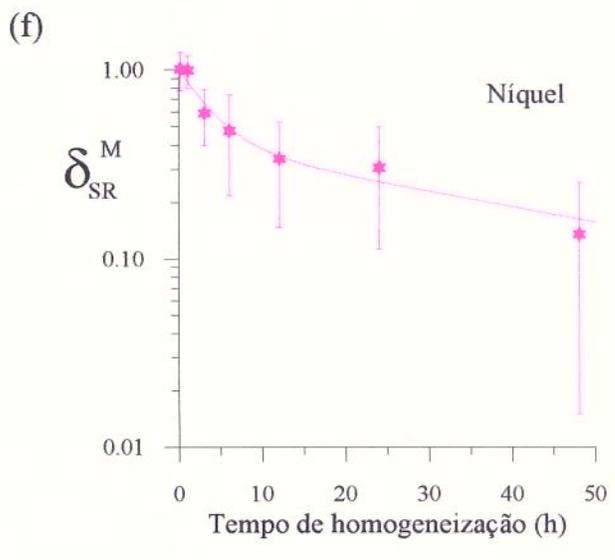
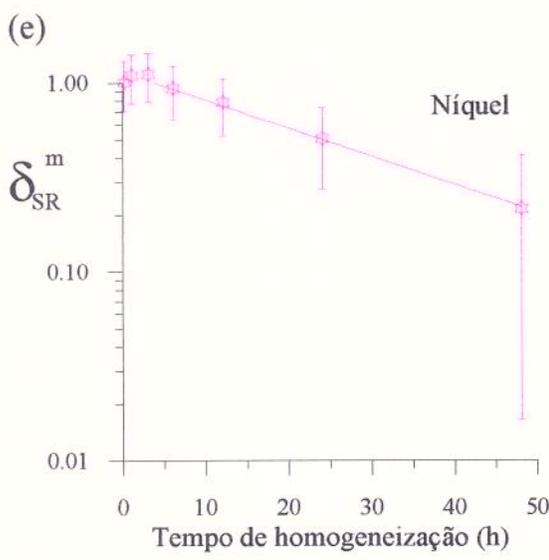
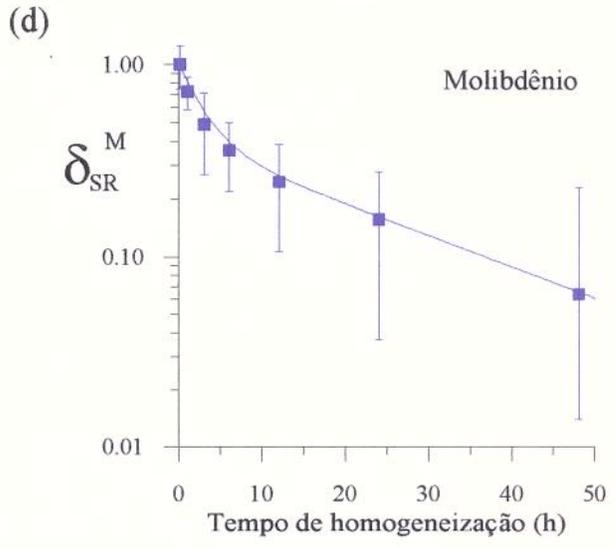
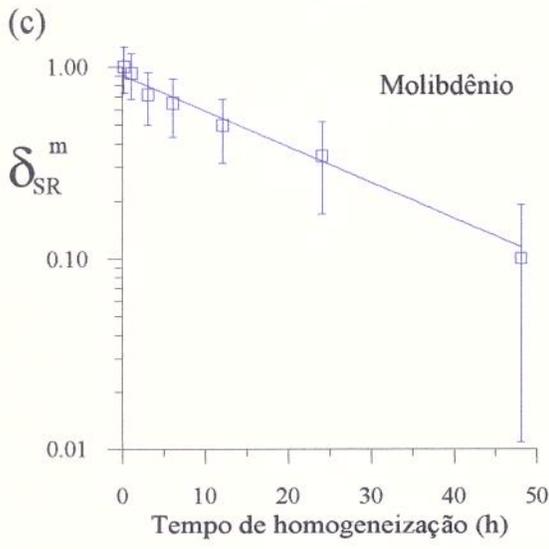
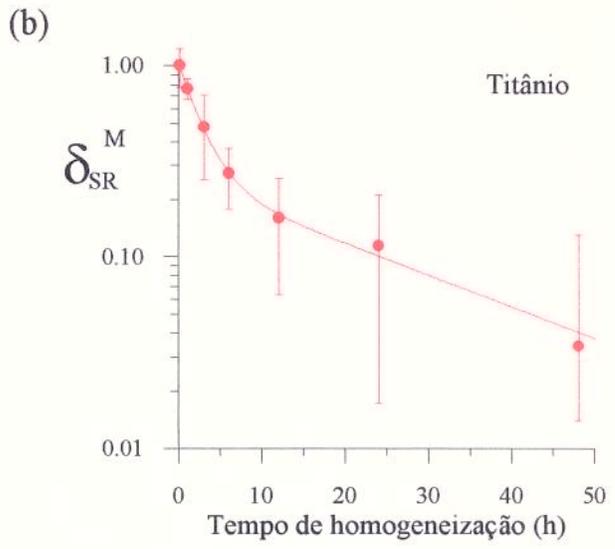
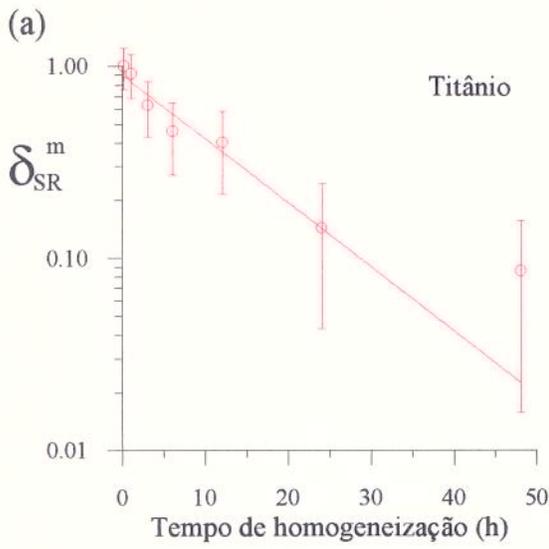


Figura 4.40 - Índices de microsegregação residual relativa referentes as amostras do pé do lingote.

Os gráficos das figuras 4.39 e 4.40 mostram que existe uma diferença de comportamento entre os pontos de máxima e mínima concentração de soluto, durante a homogeneização. Para os pontos de mínima, a homogeneização apresentou um comportamento exponencial em função do tempo de homogeneização. Já para os pontos de máxima e para tempos menores que 6 horas, a velocidade de homogeneização é maior, diminuindo progressivamente entre 6 e 12 horas de tratamento. Para tempos acima de 12 horas de tratamento, a tendência de homogeneização mostra-se bastante similar a obtida com os pontos de mínima. Uma comparação entre as figuras 4.36, 4.37, 4.39 e 4.40, indica que o comportamento geral dos índices de microsegregação residual é praticamente regido pelo comportamento dos pontos de máxima.

Uma das hipóteses para a explicação de uma taxa de homogeneização maior para tempos curtos diz respeito à distribuição do soluto nas proximidades do ponto de máxima. A primeira lei de Fick equaciona a proporcionalidade entre o fluxo de átomos de soluto numa determinada direção e o gradiente de concentração desse soluto, nessa mesma direção, através do coeficiente de difusão (equação 2.1). Nesse sentido, altos gradientes de concentração ou coeficientes de difusão maiores, nas proximidades dos pontos de máxima, são possibilidades para justificar uma taxa de homogeneização maior. A existência de altos gradientes de concentração próximos aos pontos de máxima sugere que a distribuição seja do tipo parabólica. Retornando aos perfis de concentração apresentados nas figuras 4.19 e 4.24, pode-se observar que, nas proximidades dos maiores picos, existem variações de composição relativamente grandes, sugerindo a existência de fortes gradientes de concentração.

A partir dos modelos apresentados no item 2.2.2 deste trabalho, dos dados experimentais e de informações existentes na literatura, efetuou-se cálculos para a determinação do comportamento do índice de microsegregação residual relativa (δ_{SR}^M) em função do tempo de homogeneização. Para isto, considerou-se somente o caso do titânio relativo ao pé do lingote.

Modelo Unidimensional.

A aplicação do modelo unidimensional foi realizada para duas funções de distribuição de soluto distintas: uma parabólica e uma senoidal. As expressões utilizadas foram as seguintes:

- Distribuição Senoidal;

$$C = C_o + \delta_c \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{\lambda^2} t\right) \cos\left(\frac{n \pi x}{\lambda}\right) \quad (2.5)$$

- Distribuição Parabólica;

$$C = C_o + \left[\left(\frac{2}{\lambda} \right) \sum_{n=1,3} \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2}{\lambda^2} t\right) \cos\left(\frac{n \pi x}{\lambda}\right) \int_0^\lambda f(x) \cos\left(\frac{n \pi x}{\lambda}\right) dx \right] \quad (2.6)$$

Para a realização dos cálculos foram atribuídos os seguintes valores aos parâmetros: $D = 1,876 \times 10^{-8} \text{ mm}^2/\text{s}$ [67]; $n = 1$ a 12 ; $f(x) = 145x^2 - 0,35$; $\lambda = \lambda'_1 = 0,17 \text{ mm}$; $\delta_c = 0,7\%$ e $C_o = 0,7\%$.

As figuras 4.41(a) e 4.41 (b) apresentam os perfis de concentração calculados a partir do modelo unidimensional, bem como a influência do tempo de homogeneização sobre a forma desses perfis. Os índices de microsegregação residual relativa (δ_{SR}^M) foram calculados e são apresentados na figura 4.44(a).

Modelo Bidimensional.

Para o caso do modelo bidimensional foram utilizadas as expressões 2.12 e 2.13, reproduzidas abaixo:

$$C(x, y, t) = C_o + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \left[\exp\left(-D \left(\frac{n^2}{l} + \frac{m^2}{l'}\right) \pi^2 t\right) \cos\left(\frac{n \pi x}{l}\right) \cos\left(\frac{m \pi y}{l'}\right) K_{nm} \right] \quad (2.12)$$

$$K_{nm} = \frac{\theta}{ll'} \int_0^l \int_0^{l'} f(x, y) \cos\left(\frac{n \pi x}{l}\right) \cos\left(\frac{m \pi y}{l'}\right) dx dy \quad (2.13)$$

Da mesma forma, foram definidas duas funções de distribuição, uma parabólica ($F1(x,y)$) e uma senoidal ($F2(x,y)$), e duas condições de espaçamento dendrítico primário, uma considerando espaçamentos iguais em y e em x , ou seja, $\lambda''_1 = \lambda'_1$ ($0,17 \text{ mm}$), e outra considerando espaçamentos diferentes. Os demais dados utilizados nos cálculos foram:

$$F1(x, y) = \left[\left(\frac{\pi}{l^2 l'^2} \right) x^2 y^2 \right] - 0,35 \quad (4.1)$$

$$F2(x, y) = \left[\left(-\cos\left(\frac{\pi}{l} x\right) + 1 \right) \left(-\cos\left(\frac{\pi}{l'} y\right) + 1 \right) 0,35 \right] - 0,35 \quad (4.2)$$

sendo atribuídos aos parâmetros em questão os seguintes valores:

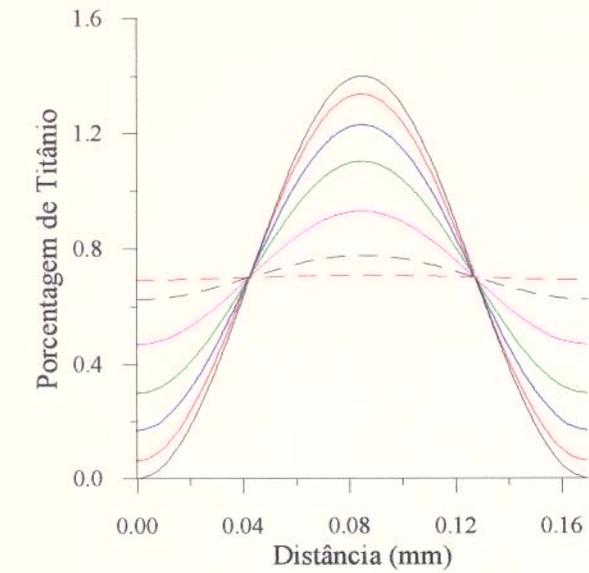
$$\begin{array}{lll} n: 0 \text{ a } 12 & m: 0 \text{ a } 12 & l = \frac{\lambda'_1}{2} = 0,085 \text{ mm} \quad l' = \frac{\lambda''_1}{2} = 0,13 \text{ mm} \\ D = 1,876 \times 10^{-8} \text{ mm}^2/\text{s} & C_o = 0,7\% & \end{array}$$

As funções 4.1 e 4.2 não representam a distribuição de concentração real de titânio nas amostras avaliadas neste estudo, elas foram definidas com a finalidade básica de avaliar a influência de diferentes distribuições de soluto na forma da curva de homogeneização.

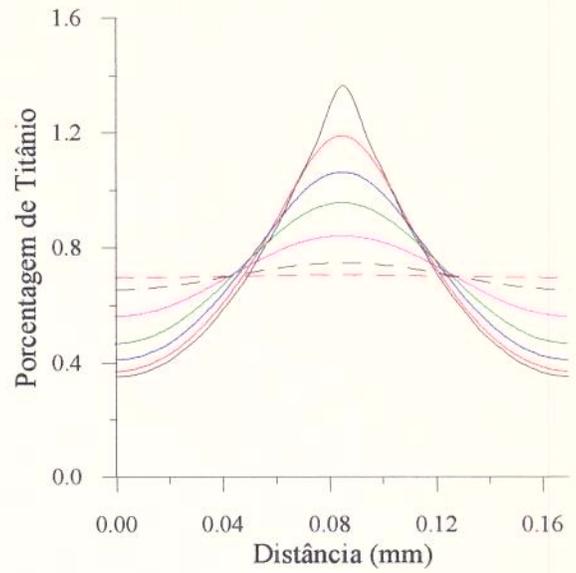
As figuras 4.41(c) e 4.41(d) apresentam os perfis de concentração calculados a partir do modelo bidimensional, para diferentes tempos de homogeneização. A figura 4.42 e 4.43 apresentam uma visão tridimensional dos perfis, para a distribuição parabólica e para a senoidal, na condição inicial e após diferentes tempos de homogeneização.

Os gráficos tridimensionais das figuras 4.42 e 4.43 mostram que após 6 horas de homogeneização a distribuição de concentração de soluto, que inicialmente era parabólica, assume uma forma bem semelhante à senoidal, como pode ser observado na figura 4.43(a). Para 12 e 24 horas de homogeneização as distribuições são bem semelhantes, o que explica a mesma tendência de homogeneização, para as distribuições parabólica e senoidal, para intervalos de tempo acima de 12 horas.

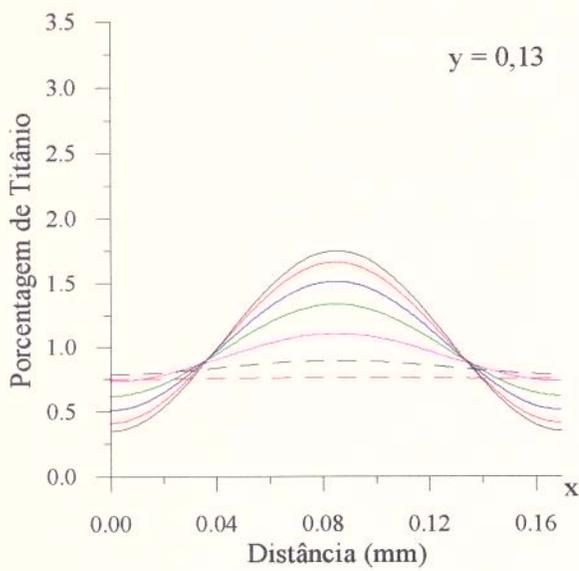
Os resultados referentes ao índice de microsegregação residual relativa estão apresentados na figura 4.44. No gráfico da figura 4.44(a) são apresentadas quatro curvas, sendo duas relativas à distribuição senoidal e duas relativas à distribuição parabólica. As curvas correspondentes ao modelo bidimensional (tracejadas) são relativas ao cálculo realizado com os espaçamentos dendríticos primários iguais ($\lambda''_1 = \lambda'_1 = 0,17\text{mm}$). Nota-se claramente, tanto para a distribuição senoidal quanto para a parabólica, que a homogeneização é mais rápida quando ocorre simultaneamente fluxo de massa em duas direções. Verifica-se, ainda, que a homogeneização no início do processo é maior para a distribuição parabólica e a duração desse regime inicial é maior no caso da distribuição bidimensional. O gráfico da figura 4.44(b) apresenta o efeito da existência de espaçamentos dendríticos diferentes ($\lambda'_1 \neq \lambda''_1$) sobre a forma da curva de homogeneização e uma comparação com os pontos experimentais. O fato de existirem espaçamentos diferentes entre ramificações secundárias de diferentes células dendríticas implica numa homogeneização mais rápida ao longo da menor distância, acarretando uma mudança na taxa de homogeneização.



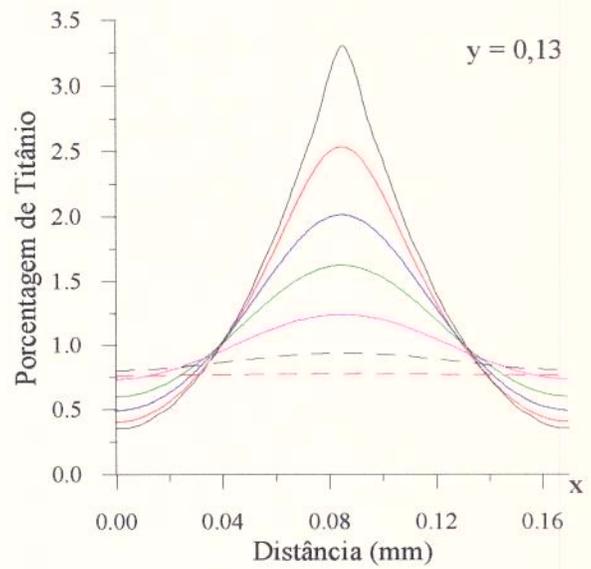
(a)



(b)



(c)



(d)

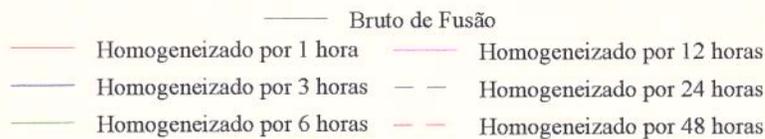
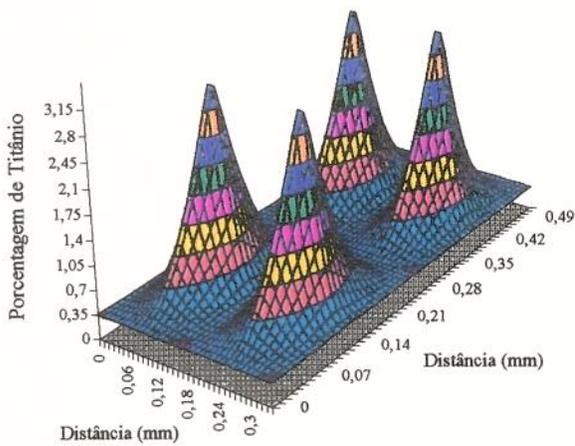


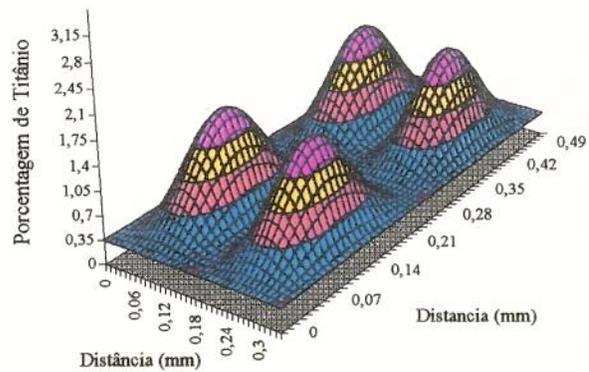
Figura 4.41 - Perfis de composição de titânio para diferentes tempos de homogeneização, calculados a partir dos modelos apresentados no item 2.2.2. (a) Modelo unidimensional com distribuição senoidal. (b) Modelo unidimensional com distribuição parabólica. (c) Modelo bidimensional com distribuição senoidal. (d) Modelo bidimensional com distribuição parabólica.

Distribuição Parabólica

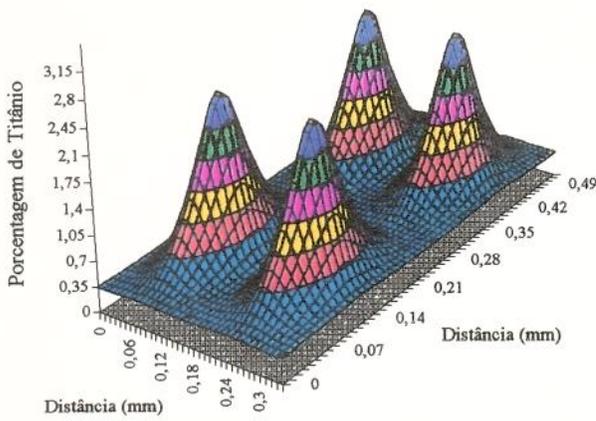


(a) Sem homogeneização

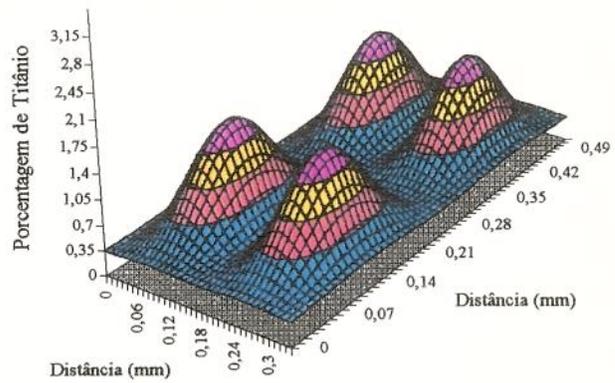
Distribuição Senoidal



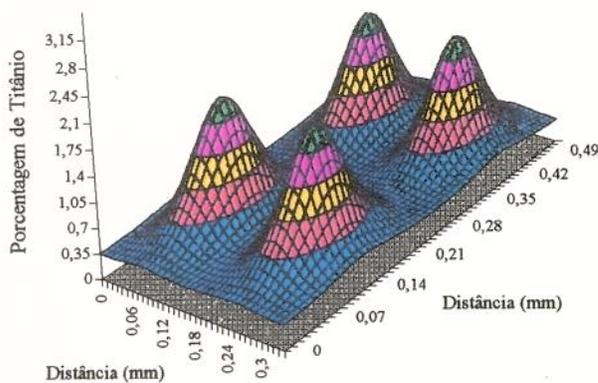
(b) Sem homogeneização



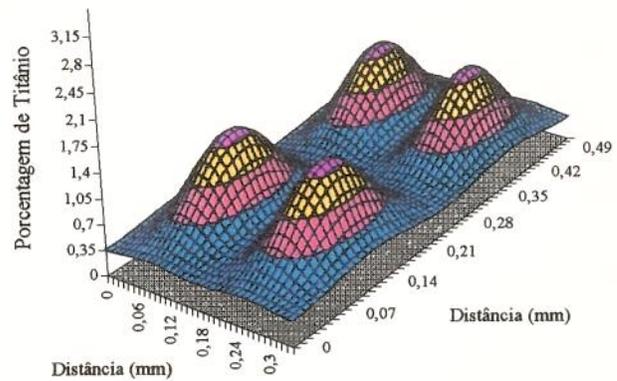
(c) 1 hora



(d) 1 hora



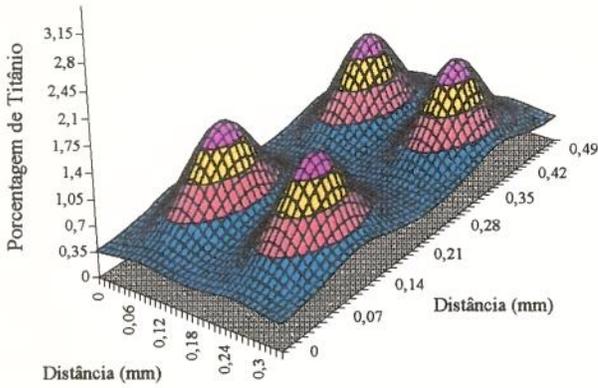
(e) 3 horas



(f) 3 horas

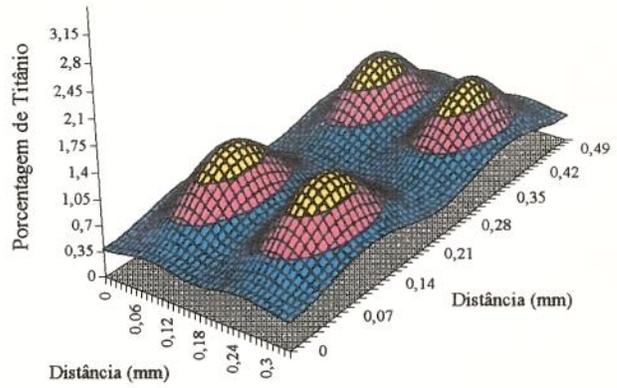
Figura 4.42 - Aspecto tridimensional da distribuição de concentração de titânio, calculado a partir do modelo bidimensional.

Distribuição Parabólica

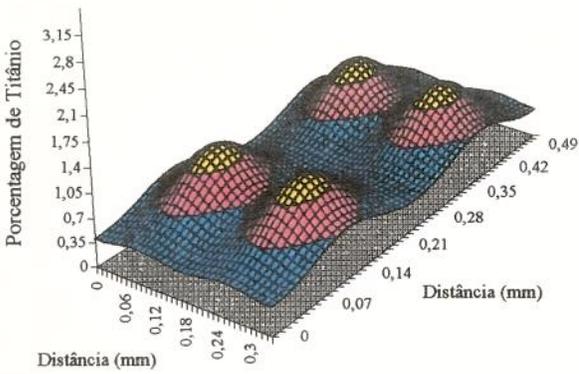


(a) 6 horas

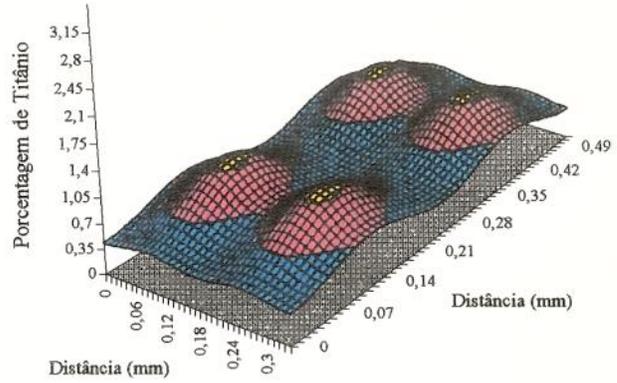
Distribuição Senoidal



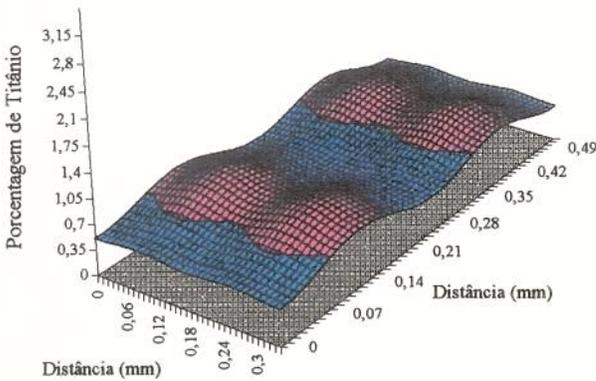
(b) 6 horas



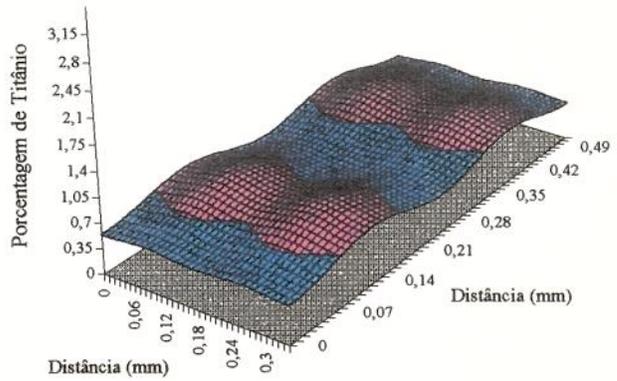
(c) 12 horas



(d) 12 horas



(e) 24 horas



(f) 24 horas

Figura 4.43 - Aspecto tridimensional da distribuição de concentração de titânio, calculado a partir do modelo bidimensional.

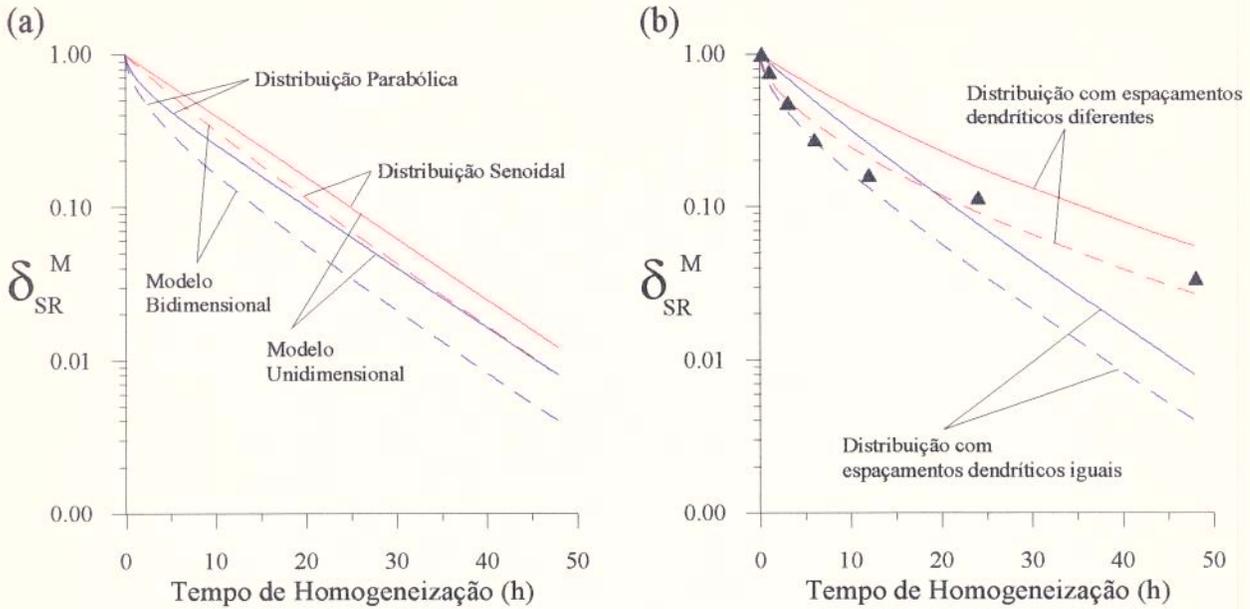


Figura 4.44 - Índice de microsegregação residual relativa (δ_{SR}^M) do titânio. (a) Distribuições parabólica e senoidal para os modelos unidimensional e bidimensional, considerando $\lambda_1^p = \lambda_1^s$. (b) Comparação entre os dados experimentais (\blacktriangle) e as distribuições parabólica e senoidal para o modelo bidimensional, considerando $\lambda_1^p \neq \lambda_1^s$.

A aplicação do modelo bidimensional com diferentes espaçamentos dendríticos mostrou uma ótima concordância com os dados experimentais. Entretanto, essa análise só foi possível para a região do pé do lingote, onde a distribuição é homogênea e relativamente simples. Para o caso da região da cabeça do lingote não é possível definir uma função de distribuição de soluto, sendo necessário a aplicação de métodos numéricos para a resolução do problema e a definição de uma malha de distribuição que seja representativa.

4.3.4 Sumário

A fase austenítica retida, identificada no item 4.1.2, é eliminada com uma hora de homogeneização. Quanto às ilhas de austenita revertida, estas sofrem um processo de fragmentação, que aumenta em função do tempo de homogeneização. Os fragmentos de

fase austenítica deixam de ser observados nas amostras com 6 e 24 horas de homogeneização para o pé e para a cabeça do lingote, respectivamente.

A variação dos índices de microsegregação residual é praticamente regida pela homogeneização dos pontos de máxima concentração de soluto.

A comparação entre os índices de microsegregação residual relativa (δ_{SR}^M) do titânio, relativos ao pé do lingote e os resultados calculados a partir do modelo analítico bidimensional apresentado no item 2.2.2 permitiu verificar a origem das duas tendências de homogeneização verificadas nos dados experimentais. A tendência inicial de homogeneização está associada a uma distribuição tipo parabólica, onde os altos gradientes de concentração estão localizados junto aos pontos de máxima concentração de soluto, bem como ao menor espaçamento dendrítico primário. A segunda tendência de homogeneização, observada a partir de 6 horas de tratamento, está ligada a perda do caráter parabólico da distribuição de concentração de soluto verificada já com seis horas de homogeneização e a existência de espaçamentos dendríticos primários diferentes. O fato de haver dois espaçamentos dendríticos primários diferentes acarreta duas tendências de homogeneização: uma para intervalos de tempo mais curtos, relativa ao menor espaçamento e outra para intervalos de tempo mais longos relativa ao maior espaçamento.

Apesar das diferenças de estrutura de solidificação entre a cabeça e o pé do lingote as taxas de homogeneização verificadas são muito semelhantes o que significa que as diferenças de distribuição verificadas pouco afetam a cinética de homogeneização. Entretanto, as diferenças de grau de microsegregação entre a cabeça e o pé do lingote acarretam tempos de homogeneização diferentes para atingir um determinado patamar de concentração de soluto.

4.4 Conformação Mecânica

4.4.1 Introdução

Para estudar os efeitos da conformação mecânica foram realizadas laminações a quente e a frio, de acordo com o item 3.6. Os efeitos provocados por essas laminações foram avaliados através de análise microestrutural das tiras de 5mm (90% de redução a quente) e de 1mm (80% de redução a frio, a partir das tiras de 5mm) e, também, pela determinação do grau de microsegregação correspondente, tanto para as tiras que sofreram um tratamento térmico de homogeneização prévio à laminação, como para aquelas laminadas diretamente a partir do material bruto de fusão.

Devido às variações microestruturais observadas entre a cabeça e o pé do lingote, e visto que os blocos utilizados nas laminações abrangiam essas duas regiões, as tiras laminadas a quente foram avaliadas nas extremidades relativas à cabeça e ao pé do lingote. As identificações dessas extremidades estão esquematizadas nas figuras 3.2 e 3.3. As tiras de 1 mm foram obtidas a partir de amostras das tiras de 5 mm, retiradas das duas extremidades, de forma a possibilitar a comparação entre os resultados. Após a laminação a frio, as tiras sofreram um tratamento térmico a 870°C, por 1 hora, visando obter uma microestrutura totalmente recristalizada.

Para avaliar o efeito do processo de laminação foram analisadas a distribuição das zonas microsegregadas e a presença de fase austenítica. As zonas microsegregadas, correspondentes aos espaços interdendríticos da estrutura de solidificação, aparecem no material laminado sob a forma de bandas, devido ao alongamento dos mesmos durante a laminação. O bandeamento é uma característica comum aos materiais com heterogeneidades químicas^[20]. Nos aços *Maraging*, o bandeamento é mais evidente após a realização do tratamento térmico de envelhecimento. A variação nos teores de titânio, molibdênio e níquel, elementos formadores dos intermetálicos endurecedores nesse tipo de liga, provoca uma variação na intensidade de precipitação local, o que reflete na microdureza dessas regiões. Além disso, dependendo do grau de microsegregação, pode

ocorrer o aparecimento de fase austenítica associada a essas zonas microsegregadas, devido ao processo de reversão, que é acelerado pela maior quantidade de elementos de liga em tais zonas. Por esse motivo, todas as amostras serão avaliadas no estado envelhecido.

4.4.2 Microestrutura

Tiras laminadas a quente(5 mm).

De maneira geral, independente do tratamento térmico de homogeneização, a avaliação por microscopia ótica indicou que o processo de laminação a quente foi suficiente para eliminar a porosidade observada inicialmente no lingote e dissolver as partículas de (Ti,Mo)C e TiC, sendo que, em todas as amostras avaliadas foram observadas apenas inclusões de carbonitreto de titânio (Ti(C,N)). O ataque metalográfico revelou uma microestrutura totalmente recristalizada, como apresenta a figura 4.45. As medidas de tamanho de grão não mostraram variações significativas, tanto entre as extremidades de cada tira quanto entre as diferentes amostras, obtendo-se um valor médio de $25\mu\text{m} \pm 05$.

Tiras laminadas a frio e recristalizadas (1 mm).

A microestrutura das tiras laminadas a frio apresentaram poucas diferenças em relação às tiras laminadas a quente. O alto grau de encruamento imposto pela laminação garantiu uma total recristalização no tratamento térmico final, proporcionando um tamanho de grão mais fino, da ordem de $8\mu\text{m} \pm 02$.

Tiras laminadas diretamente a partir do material bruto de fusão (C2 e P2).

Nas duas extremidades da tira laminada a quente (5mm), diretamente a partir do material bruto de fusão (amostras C2 e P2), foram observadas bandas azuladas, homogeneamente distribuídas, correspondentes às zonas microsegregadas. Associada a várias dessas bandas, observou-se a presença de fase austenítica (fragmentos brancos). Através de microscopia ótica, foi possível observar, de forma qualitativa, que o

bandeamento foi mais intenso na extremidade relativa à cabeça do lingote. Na figura 4.46(a) observam-se bandas com espessuras da ordem de $30\mu\text{m}$, já na figura 4.46(b) verifica-se uma maior quantidade de bandas mas com espessuras menores, da ordem de $15\mu\text{m}$. Tal diferença está ligada às diferenças de espaçamento dendrítico primário observadas entre a cabeça e o pé do lingote. No pé do lingote, o espaçamento dendrítico primário menor provoca uma distribuição mais homogênea e mais fina das zonas microsegregadas, resultando num bandeamento mais fino após a laminação. As figuras 4.46(c) e 4.46(d) apresentam detalhes de bandas microsegregadas associadas à fase austenítica revertida. Em 4.46(c), extremidade relativa à cabeça do lingote, observa-se que, em relação a 4.46(d), a fase austenítica aparece mais concentrada. Pelo que foi observado na caracterização da microestrutura do lingote e na microestrutura das amostras homogeneizadas (itens 4.1.2 e 4.3.2), o caráter mais concentrado da fase austenítica está associado a um maior grau de microsegregação.

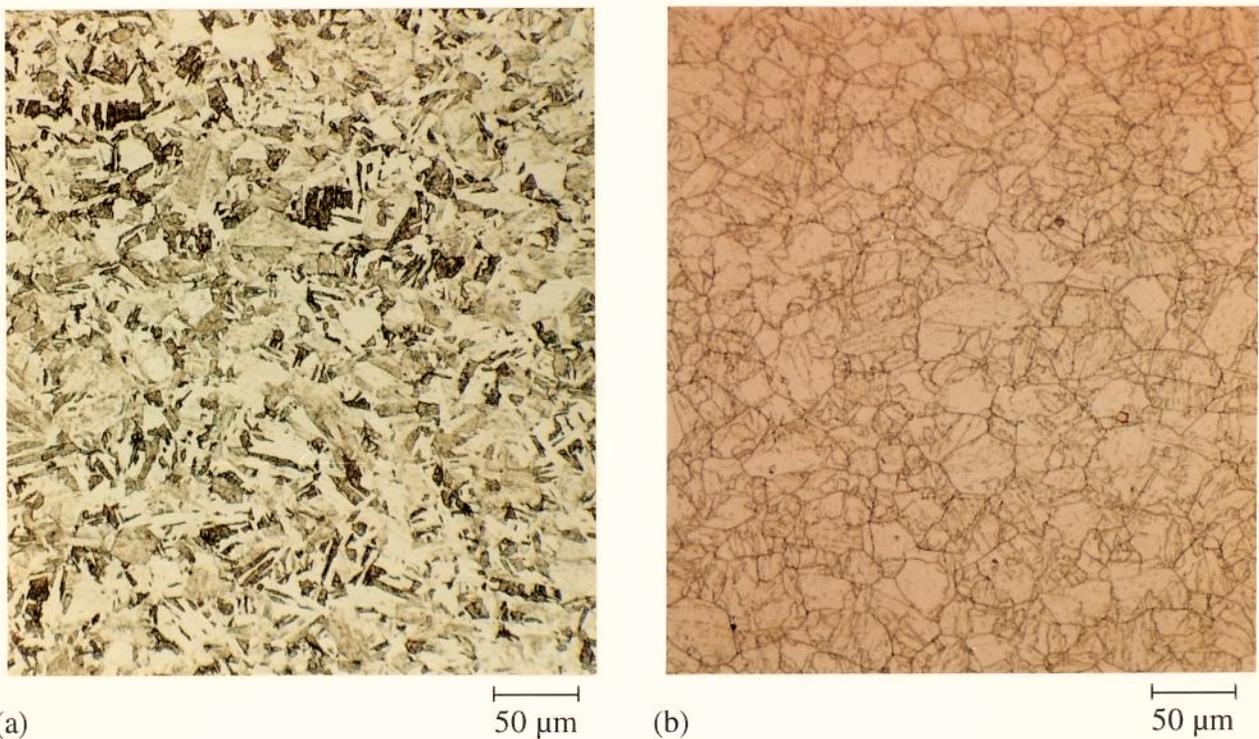


Figura 4.45 - Microestrutura representativa das amostras de ambas as tiras (com e sem homogeneização prévia). (a) Amostra no estado como-laminado. Ataque com cloreto férrico. (b) Amostra envelhecida. Ataque com ácido crômico.

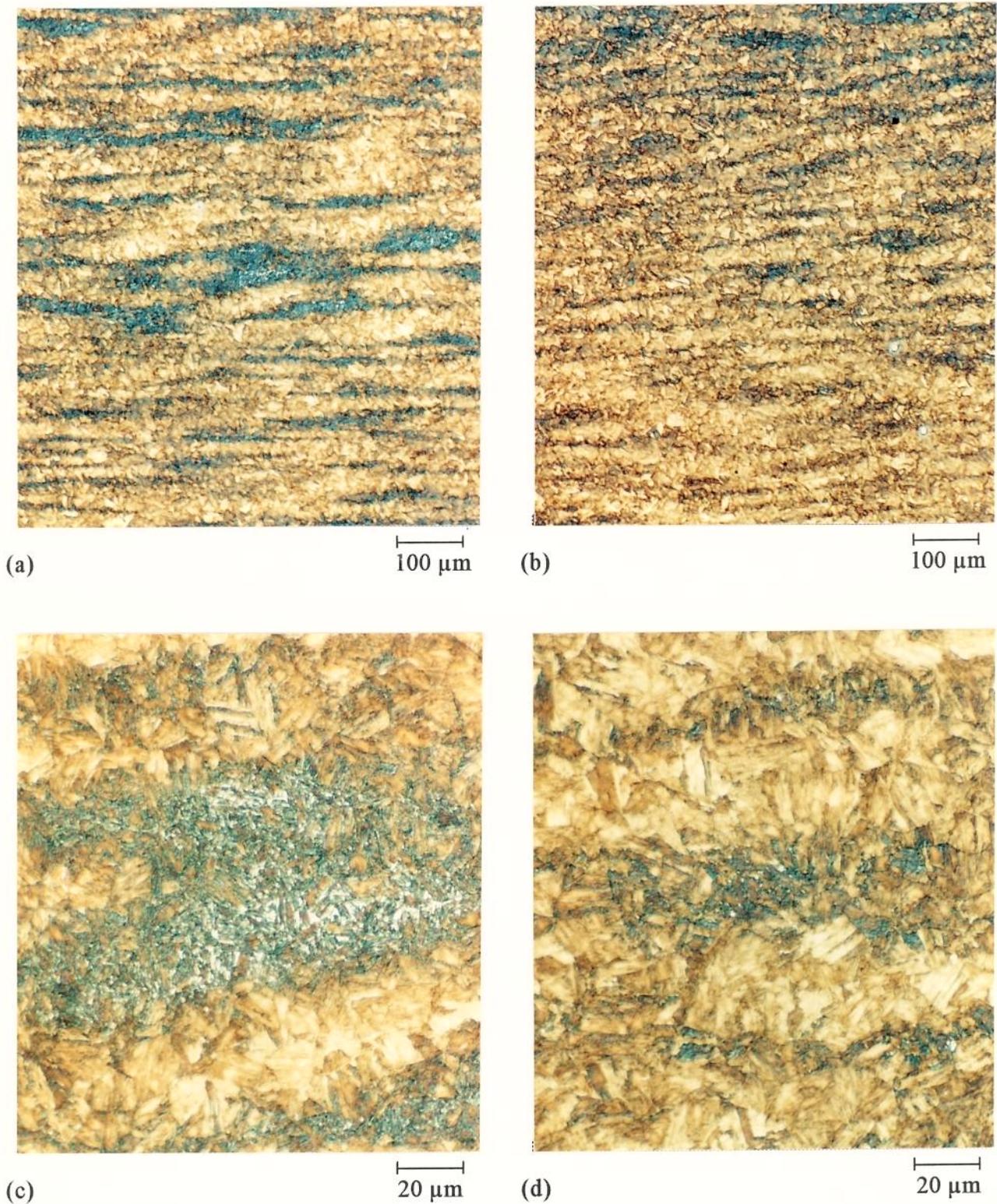


Figura 4.46 - Microestrutura da tira laminada a quente, diretamente a partir do material bruto de fusão, no estado envelhecido. Seção transversal a direção de laminação. (a) Bandeamento na extremidade relativa a cabeça do lingote. (b) Bandeamento na extremidade relativa ao pé do lingote. (c) Fase austenítica observada na foto (a) em maior detalhe. (d) Fase austenítica observada na foto (b) em maior detalhe.

Através de ensaios de microdureza Knoop foi possível avaliar o bandeamento em função da heterogeneidade química. Nas zonas microsegregadas obteve-se uma microdureza de média 610HK, 10% acima da média obtida para as zonas não microsegregadas, de 560HK. Entretanto, esse ensaio não revelou diferença de comportamento entre as extremidades da tira.

As tiras laminadas a frio (1mm) também apresentaram bandeamento, com a presença de fase austenítica revertida e regiões azuladas, diferenciando um pouco da tira laminada a quente no aspecto visual, apresentando bandas mais alongadas devido à redução de espessura empregada. Assim como na tira laminada a quente, a parte relativa ao pé do lingote (tira P2) apresentou um bandeamento mais fino, com espessuras da ordem de 5 μ m, contra os 10 μ m verificados para a cabeça. Na figura 4.47 pode ser observado o bandeamento constatado nas tiras C2 e P2, com detalhes da fase austenítica revertida.

Tira laminada após tratamento térmico de homogeneização (C1 e P1).

Nas amostras das tiras com tratamento de homogeneização prévio à laminação, tanto para as laminadas a quente quanto para as laminadas a frio, não foram verificados sinais de bandeamento. Isto indica que o tratamento térmico de homogeneização aplicado foi suficiente para eliminar praticamente toda a microsegregação. A figura 4.48 apresenta o aspecto microestrutural das tiras de 5mm e 1mm, com tratamento de homogeneização prévio a laminação, referentes ao lado da cabeça do lingote.

4.4.3 Grau de Microsegregação

O grau de microsegregação foi avaliado nas duas extremidades da tira laminada a quente diretamente a partir do material bruto de fusão e também nas tiras posteriormente laminadas a frio. Os índices de microsegregação foram calculados a partir das medidas das máximas e mínimas concentrações, obtidas por microanálises quantitativas pontuais de raios-X. Os resultados das composições máximas e mínimas são apresentados na tabela 4.10, os índices de microsegregação na tabela 4.11 e os índices de microsegregação residual na tabela 4.12.

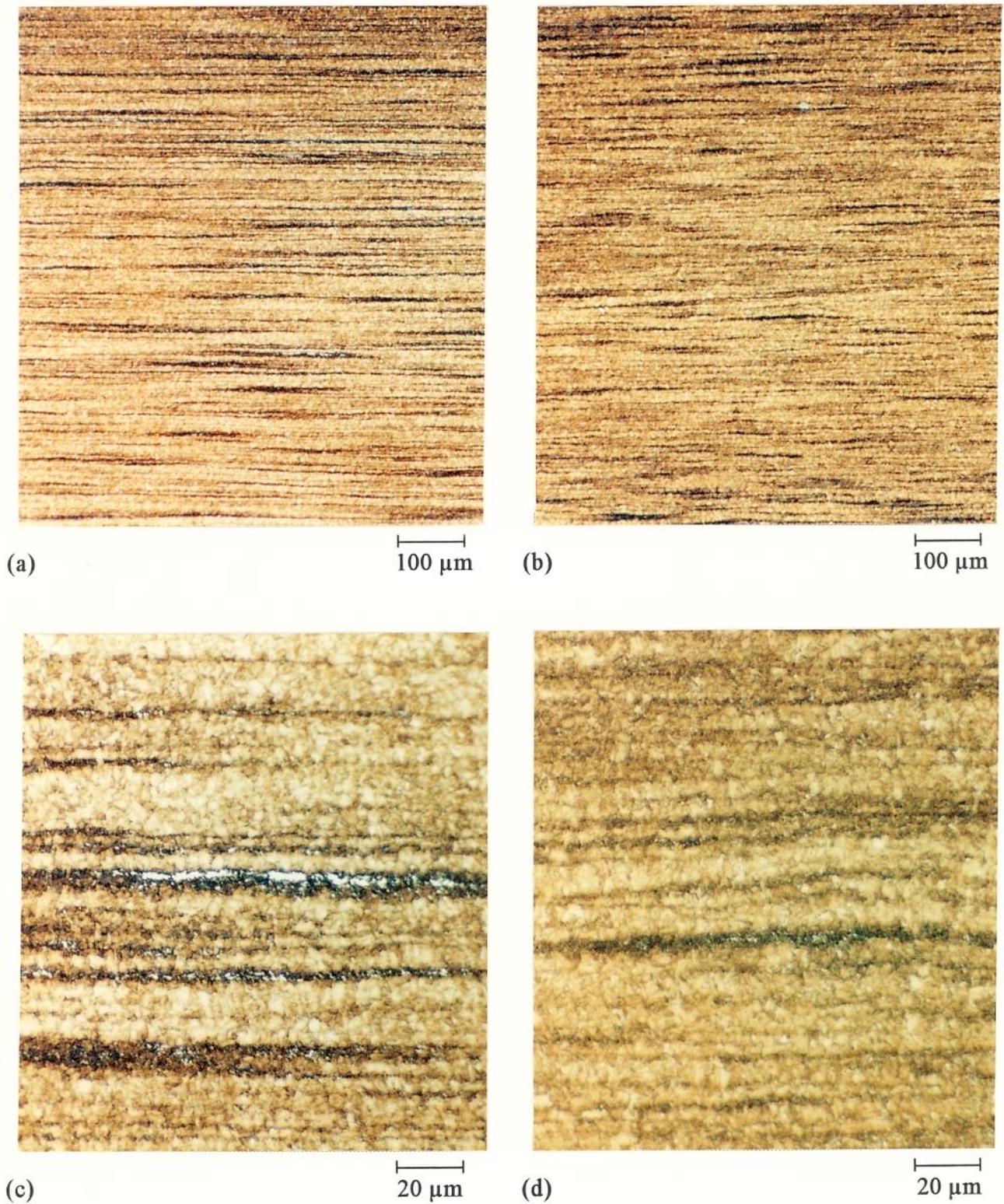


Figura 4.47 - Microestrutura das tiras laminadas a frio, diretamente a partir do material bruto de fusão, no estado envelhecido. Seção transversal a direção de laminação. (a) Bandeamento na extremidade relativa a cabeça do lingote. (b) Bandeamento na extremidade relativa ao pé do lingote. (c) Fase austenítica observada na foto (a) em maior detalhe. (d) Fase austenítica observada na foto (b) em maior detalhe.

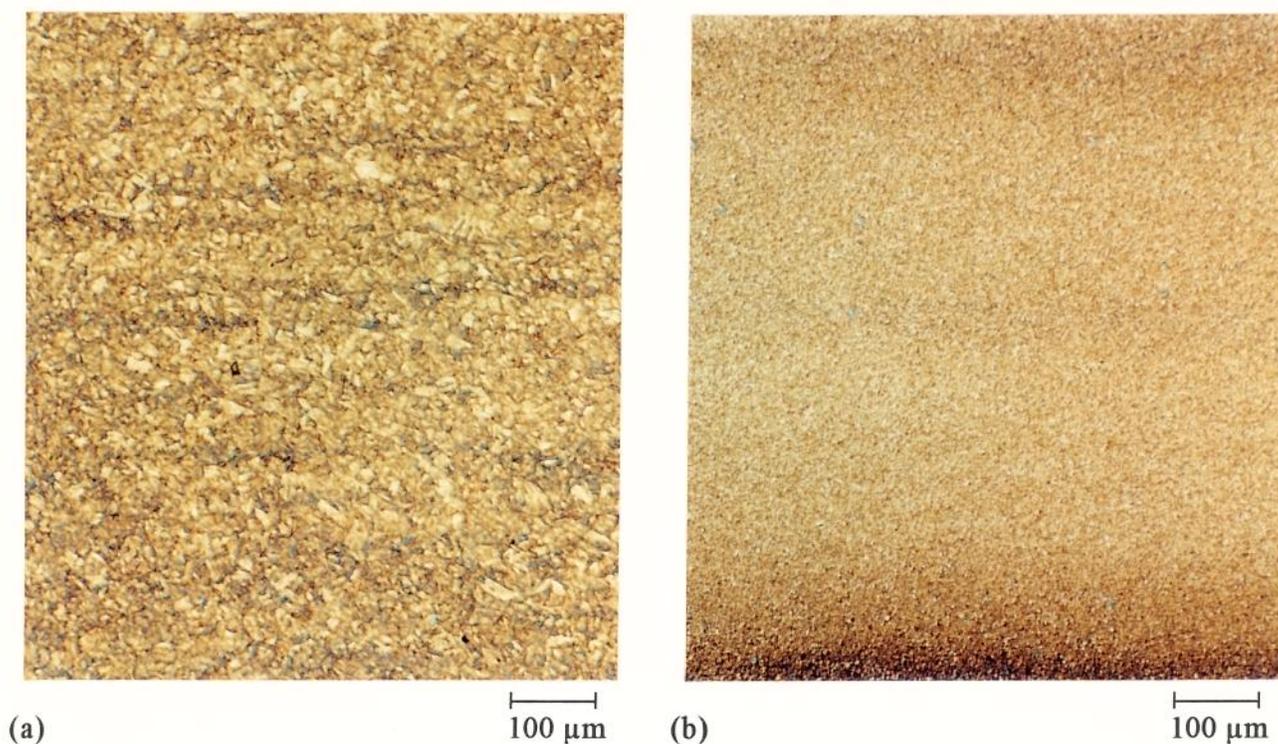


Figura 4.48 - Microestrutura da extremidade relativa à cabeça do lingote, das tiras laminadas a quente e a frio com homogeneização prévia, no estado envelhecido. Seção transversal a direção de laminação. (a) Tira laminada a quente (5mm). (b) Tira laminada a frio (1mm).

Tiras laminadas a quente.

A extremidade relativa à cabeça do lingote apresentou os maiores índices de microsegregação. O titânio, assim como no lingote, apresentou o maior índice de microsegregação, com um valor de 2,12, seguido pelo molibdênio com 1,49 e o níquel com 1,08.

Antes de discutir os resultados obtidos é importante lembrar que, durante o processo de laminação a quente o material foi exposto a 1200°C, por 1 hora antes da primeira laminação e por 30 minutos antes da segunda laminação. Comparando-se os valores das tabelas 4.10, 4.11 e 4.12 com os valores obtidos nos tratamentos de homogeneização apresentados na tabela 4.6 a 4.9, pode-se verificar que são necessários aproximadamente 6 horas de tratamento para atingir índices da mesma ordem.

Tabela 4.10 - Valores de concentração de soluto obtidos nas tiras laminadas a quente e a frio. Porcentagens em peso.

		Concentração de Soluto (%)			
		Extremidade relativa à cabeça do lingote		Extremidade relativa ao pé do lingote	
		Máxima	Mínima	Máxima	Mínima
Tira laminada a quente (5mm)	Ti	1,27 ± 0,09	0,60 ± 0,03	0,87 ± 0,05	0,54 ± 0,04
	Mo	6,16 ± 0,20	4,13 ± 0,09	5,45 ± 0,14	4,07 ± 0,11
	Ni	19,7 ± 0,17	18,2 ± 0,12	19,4 ± 0,24	18,1 ± 0,15
Tira laminada a frio (1mm)	Ti	1,03 ± 0,08	0,61 ± 0,04	0,82 ± 0,06	0,55 ± 0,03
	Mo	6,02 ± 0,32	4,20 ± 0,28	5,30 ± 0,24	4,17 ± 0,18
	Ni	19,4 ± 0,20	18,1 ± 0,12	19,1 ± 0,19	18,1 ± 0,16

Tabela 4.11 - Valores dos índices de microsegregação obtidos nas tiras laminadas a quente e a frio.

		Índice de Microsegregação	
		Extremidade relativa à cabeça do lingote	Extremidade relativa ao pé do lingote
Tira laminada a quente (5mm)	Ti	2,12 ± 0,18	1,61 ± 0,15
	Mo	1,49 ± 0,06	1,34 ± 0,05
	Ni	1,08 ± 0,01	1,07 ± 0,02
Tira laminada a frio (1mm)	Ti	1,69 ± 0,17	1,49 ± 0,13
	Mo	1,43 ± 0,12	1,27 ± 0,08
	Ni	1,07 ± 0,01	1,06 ± 0,01

Tabela 4.12 - Valores dos índices de microsegregação residual obtidos nas tiras laminadas a quente e a frio.

		Índice de Microsegregação Residual	
		Extremidade relativa à cabeça do lingote	Extremidade relativa ao pé do lingote
Tira laminada a quente (5mm)	Ti	0,34 ± 0,07	0,27 ± 0,08
	Mo	0,48 ± 0,10	0,43 ± 0,09
	Ni	0,43 ± 0,13	0,51 ± 0,16
Tira laminada a frio (1mm)	Ti	0,21 ± 0,06	0,22 ± 0,08
	Mo	0,43 ± 0,15	0,35 ± 0,14
	Ni	0,37 ± 0,12	0,39 ± 0,14

Há duas explicações plausíveis para esse aumento na cinética de homogeneização durante a seqüência de laminação a quente. A primeira diz respeito à redução de espessura de 40% durante a primeira laminação e, a segunda, aos fenômenos decorrentes da deformação plástica a quente.

Durante o encharque de 1 hora feito prévio à primeira laminação, o processo de homogeneização ocorreu da mesma forma que nos tratamentos térmicos de homogeneização realizados nas amostras do lingote (item 4.3). Porém, para os 30 minutos prévios à segunda laminação, o material já havia sofrido 40% de redução de espessura. Como a laminação foi realizada na mesma direção dos grão colunares, a redução de espessura contribui para modificar os espaçamentos entre os pontos de máxima e de mínima. Considerando os espaçamentos dendríticos primários do pé do lingote de 170 μ m e 260 μ m, pode-se ter duas possibilidades extremas: redução do valor de 170 μ m para 102 μ m ou do valor de 260 μ m para 156 μ m. De qualquer forma, a redução desses espaçamentos implicariam num aumento da cinética de homogeneização.

Embora não se possa aplicar diretamente o modelo analítico bidimensional para calcular os valores de concentração de soluto, devido à inexistência de uma função de distribuição de soluto representativa das amostras em questão, pode-se avaliar a influência da redução dos espaçamentos dendríticos primários utilizando-se uma função parabólica aproximada, que possibilite o cálculo do índice de microsegregação residual. A tabela 4.13 apresenta uma comparação entre os índices de microsegregação residual obtidos experimentalmente para a extremidade relativa ao pé do lingote e os calculados a partir do modelo bidimensional.

A partir dos valores da tabela 4.13 fica claro que a redução de 40% nos espaçamentos dendríticos primários provoca um aumento na cinética de homogeneização. Entretanto, o tempo de 30 minutos como o utilizado para encharque previamente à segunda laminação é muito curto, resultando diferenças muito pequenas no grau de homogeneização entre as situações com e sem redução de espaçamento dendrítico. As grandes diferenças entre os dados experimentais e os valores calculados, apresentados na

Tabela 4.13 - Comparação entre os índices de microsegregação residual da extremidade da tira laminada a quente relativa ao pé do lingote e os calculados a partir do modelo bidimensional.

		Índices de Microsegregação Residual			
		Valores experimentais da extremidade relativa ao pé do lingote	Valores calculados sem redução	Valores calculados 1º caso*	Valores calculados 2º caso**
Tira laminada a quente (5mm)	Ti	0,34 ± 0,07	0,72	0,68	0,69
	Mo	0,48 ± 0,10	0,79	0,75	0,75
	Ni	0,43 ± 0,13	0,80	0,78	0,79

* redução do espaçamento de 170µm para 102µm.

** redução do espaçamento de 260µm para 156µm.

tabela 4.13, indicam que a aceleração da homogeneização durante o processo de laminação a quente está associada em grande parte ao aumento da taxa de difusão provocado pela grande quantidade de defeitos criados pela deformação plástica e pelos fenômenos de recristalização e crescimento de grão.

Tiras laminadas a frio.

Os valores de concentração de soluto e os índices de microsegregação para as tiras laminadas a frio são apresentados nas tabelas 4.10, 4.11 e 4.12, em conjunto com os resultados das tiras laminadas a quente.

Os valores de índices de microsegregação residual apresentados na tabela 4.12 e a análise das incertezas indicadas mostram que, apesar de todos os elementos apresentarem um sinal de homogeneização após a laminação a frio e o tratamento térmico de recristalização, todas as diferenças obtidas são da ordem das incertezas dos valores experimentais.

Para avaliar os resultados das tabelas 4.10, 4.11 e 4.12 é preciso analisar os mecanismos de homogeneização atuantes. Como o fenômeno de transporte de massa durante a homogeneização é um processo ativado termicamente, a temperatura de 870°C, utilizada no tratamento térmico de recristalização, é relativamente baixa se comparada

com a temperatura de 1200°C, utilizada para nos tratamentos de homogeneização. Temperaturas mais baixas implicam em coeficientes de difusão menores, bem como taxas de homogeneização mais baixas, principalmente no caso dos aços *Maraging*, onde os elementos em questão são substitucionais. Apesar da difusão de átomos de soluto através dos contornos de grão ser maior e das amostras recristalizadas apresentarem uma superfície de contorno muito grande, os dados experimentais indicam seu efeito ainda é relativamente pequeno. Quanto ao fenômeno de homogeneização por migração de contornos de grão, apresentado por Mori^[49] e Falleiros^[50], o tamanho de grão fino (8µm) apresentado nas amostras analisadas implica em migrações muito curtas desses contornos, limitando uma possível homogeneização por este mecanismo.

4.4.4 Sumário

As amostras laminadas a quente diretamente a partir do material bruto de fusão (sem prévio tratamento térmico de homogeneização) apresentaram, após o tratamento térmico de envelhecimento, uma microestrutura bandeada com a presença de fase austenítica revertida.

Verificou-se que entre as amostras referentes ao pé e a cabeça do lingote existem diferenças de bandejamento relacionadas com as variações de espaçamento dendrítico constatadas no item 4.1.3. Nas amostras relativas ao pé do lingote, onde os espaçamentos dendríticos e o grau de microsegregação são menores, o bandejamento apresentou-se mais fino, homogeneamente distribuído e com menor quantidade de fase austenítica em relação as amostras referentes a cabeça do lingote. A determinação do grau de microsegregação indicou, também, que as amostras relativas ao pé do lingote apresentaram uma microsegregação menor.

Uma comparação direta entre os graus de microsegregação das tiras laminadas a quente diretamente a partir do material bruto de fusão e os referentes aos tratamentos térmicos de homogeneização indicou que a homogeneização provocada pelo processamento mecânico a quente equivale a um tratamento de homogeneização a

1200°C, por 6 horas. A utilização do modelo analítico bidimensional apresentado no item 2.2.2 permitiu avaliar a influência da redução do espaçamento dendrítico (devido a redução de espessura de 40% da primeira laminação) sobre o total de homogeneização verificado nas amostras laminadas. Tal influência mostrou-se relativamente pequena. Nesse sentido, a aceleração da homogeneização provocada pela conformação mecânica pode estar relacionada com os fenômenos de recristalização e crescimento de grão, além do aumento da taxa de difusão pelo aumento de defeitos cristalinos.

As amostras laminadas a frio a partir das tiras bandeadas apresentaram graus de microsegregação muito próximos às tiras laminadas a quente, indicando que a simples deformação plástica associada a um tratamento térmico de recristalização a temperaturas relativamente baixas não contribuem de forma significativa para a diminuição da microsegregação.

Todas as amostras laminadas a partir do material com tratamento de homogeneização prévio não apresentaram sinais de bandeamento.

5.0 CONCLUSÕES

A análise dos resultados experimentais deste trabalho associado as informações da bibliografia consultada permitiu as seguintes conclusões:

- Em relação ao lingote:

- a avaliação macroestrutural do lingote indicou que o processo de fusão, em forno de indução a vácuo e subsequente refusão pelo processo eletroescória, possibilitou a obtenção de um lingote livre de macrossegregação, caracterizado por uma estrutura de grãos colunares praticamente vertical.
- a avaliação microestrutural revelou a presença de microsegregação interdendrítica dos elementos titânio, molibdênio e níquel.

- O estudo realizado sob efeito de tratamentos térmicos de homogeneização mostrou que:

- o tratamento térmico de homogeneização por 1 hora foi suficiente para dissolver as partículas de TiC e (Ti,Mo)C e eliminar as ilhas de fase austenítica retida. Com tratamentos térmicos mais longos, a homogeneização química provocada implicou na eliminação da fase austenítica revertida, observada nas amostras com tratamento de envelhecimento. O tempo necessário para essa eliminação é função dos espaçamentos dendríticos e do grau de microsegregação.
- a cinética de homogeneização é pouco influenciada pelas variações de espaçamento dendrítico primário e pelo grau de microsegregação, tanto ao longo do raio quanto ao longo da altura do lingote. Tal fato está ligado à complexa distribuição de soluto causada pelo aparecimento de ramificações dendríticas terciárias como o aumento do espaçamento dendrítico primário.
- as determinações dos graus de microsegregação após vários tempos de homogeneização indicaram que o processo de homogeneização das amostras analisadas apresenta dois estágios: o primeiro, até 6 horas de tratamento, onde a taxa de homogeneização é maior do que o apresentado no segundo estágio, entre 6 e 48 horas de tratamento. Esse comportamento foi verificado tanto nas amostras do pé do lingote quanto nas relativas à cabeça.

Dos modelos utilizados para análise:

- o modelo analítico bidimensional representou melhor a cinética de homogeneização do titânio na região relativa ao pé do lingote. Isto permitiu avaliar a variação do índice de microsegregação residual relativo (δ_{SR}^M) obtido experimentalmente e as possíveis causas da existência de dois estágios de homogeneização.
- os cálculos utilizando funções de distribuição de concentração de soluto aproximadas indicam que a taxa de homogeneização verificada no primeiro estágio está associada a altos gradientes de concentração de soluto nas proximidades dos pontos de máxima, de forma semelhante a verificada numa distribuição hipotética do tipo parabólica. O segundo estágio está relacionado com a existência de espaçamentos diferentes entre um determinado ponto de máxima e os pontos de mínima nas suas proximidades.

- Em relação ao processo de conformação verificou-se que:

- as amostras submetidas a conformação mecânica a quente e a frio, diretamente a partir do material bruto de fusão, apresentaram uma microestrutura bandada, com a presença de fase austenítica revertida quando submetidas ao tratamento térmico de homogeneização.
- as determinações dos graus de microsegregação nas amostras laminadas a quente mostraram que o processo utilizado provocou uma homogeneização equivalente a 6 horas de tratamento térmico de homogeneização. A análise do processo, inclusive utilizando o modelo analítico bidimensional apresentado no item 2.2.2, indica que o aumento na cinética de homogeneização durante o processo está provavelmente relacionado com os fenômenos decorrentes da deformação plástica a quente.
- as amostras laminadas a quente que sofreram, posteriormente, processo de laminação a frio e tratamento térmico de recristalização, não apresentaram mudanças significativas no grau de microsegregação quando comparada com as amostras que sofreram somente laminação a quente.

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bieber, C. G. Progress with 25% nickel steels for high strength applications. **Metal Progress**, 78(5), p. 99-100, 1960.
- [2] Decker, R. F.; Eash, J. T.; Goldman, A. J. 18% Nickel Maraging Steels. **ASM Transactions Quarterly**, 55(5), p. 58-76, 1962
- [3] INCO DATABOOK. The 18 percent nickel maraging steels. In: Decker, R. F. ed. **Source Book on Maraging Steel**, Metals Park, Ohio, ASM, p. 351-377, 1979.
- [4] Decker, R. F. Notes on the Developments of Maraging Steels. In: Decker, R. F. ed. **Source Book on Maraging Steel**, Metals Park, Ohio, ASM, p. XI-XV, 1979.
- [5] Decker, R. F.; Floreen, S. Maraging Steels - The first 30 years. In: **MARAGING STEELS: RECENT DEVELOPMENTS AND APPLICATIONS**, Phoenix, 1988. **Proceedings**. Warrendale, The Minerals, Metals & Materials Society, 1988, p. 1-38.
- [6] Decker, R. F. Maraging Steels: Getting better with age. **Metal Progress**, (6), June, p. 45-50, 1988.
- [7] Hamaker, J. C.; Bayer, A. M. Applications of Maraging Steels. **Cobalt**, 38(3), p. 3-12, 1968.
- [8] Hall, A. M.; Slunder, C. J. The Metallurgy, Behavior, and Application of the 18-Percent Nickel Maraging Steels. **NASA Report** nº 5051, 1968.
- [9] Itkin, V. P.; Alcock, C. B. The Fe-Ni (Iron-Nickel) System. **Journal of Phase Equilibria**, 12,(3), p. 288-312, 1991.
- [10] Floreen, S. The Physical Metallurgy of Maraging Steels. **Metallurgical Reviews**, 13, p. 115-128, 1968.
- [11] Kardonsky, V. M. Alpha-to-Gamma Transformation in Maraging Steels. **Fiz. Metal. Metalloved.**, 42(3), p. 594-600, 1976.
- [12] Schmidt, M.; Rohrbach, K. Heat Treating of Maraging Steels. In: **METALS HANDBOOK**, 10ed., ASM, Metals Park, vol. 4, p. 219-228, 1991.

- [13] Pellissier, G. E. The Physical Metallurgy and Properties of Maraging Steels. **DMIC Report**, 210, Out. 26-28, p. 173-188, 1964.
- [14] Bell, T. Martensitic and Massive Transformations in Ferrous Alloys. In: Petty, E. R. Ed. **Martensite - Fundamentals and Technology**, Longman, p. 65-94, 1970.
- [15] Maki, T. e Tamura, I. Microstructure and Mechanical Properties of Martensite Formed from Work-Hardened Austenite. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHYSICAL METALLURGY OF THERMO-MECHANICAL PROCESSING OF STEELS AND OTHER METALS, Tokyo, 1988, **Proceedings**. Tokyo, The Iron and Steel institute of Japan, 1988, p. 458-466.
- [16] Zeilinger, H. Notas de aula do curso "Aços Martensíticos de Alta Resistência". Ministrado na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, dez., 1989.
- [17] Novak, J.; Diran, L. M. What are the Effects of Residual Elements in Maraging Steels. **Journal of Metals**, march, p. 200-204, 1963.
- [18] Floreen, S.; Speich, G. R. Some Observations on the Strength and Toughness of Maraging Steels. **Transactions of the ASM**, 57, p. 714- 726, 1964.
- [19] Schimidt, M. L. Effect of Mo on Marage 300 Steel. In: MARAGING STEELS: RECENT DEVELOPMENTS AND APPLICATIONS, Phoenix, 1988. **Proceedings**. Warrendale, The Minerals, Metals & Materials Society, 1988, p. 213-235.
- [20] Campos Filho, M. P.; Davies, G. J. **Solidificação e Fundição de Metais e suas Ligas**. São Paulo, LTC/EDUSP, 1978.
- [21] Chalmers, F. **Principles of Solidification**. New York, John Wiley, 1964.
- [22] Trivedi, R.; Kurz, W. Solidification of Single-Phase Alloys. In: METALS HANDBOOK, 10ed., ASM, Metals Park, vol. 15, p. 114-119, 1991.
- [23] Lesoult, G. Fundamentals of growth: basic concepts in crystal growth and solidification. In: METALS HANDBOOK, 9ed., ASM, Metals Park, vol. 15, p. 109-119, 1988.
- [24] Kurz, W.; Fischer, D. J. **Fundamentals of Solidification**. Switzerland, Trans. Tech. Publications, 1989.

- [25] Cole, G. S. Inhomogenities and Their Control Via Solidification. **Metallurgical Transactions**. 2, p. 357-370, 1971.
- [26] Flemings, M. C. To Large Castings and Ingots. In: THE SOLIDIFICATION OF METALS, Brighton, 1967. **Proceedings**. The Iron and Steel Institute, 1967, p. 277-288.
- [27] Bower, T. F.; Brody, H. D.; Flemings, M. C. Measurements of Solute redistribution in Dendritic Solidification. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**. 236(5),p. 624-634, 1966.
- [28] Han, S. H.; Trivedi, R. Primary Spacing Selection in Directionally Solidified Alloys. **Acta Metallurgica Materialia**. 42 (1), p. 25-41, 1994.
- [29] Kurz, W.; Trivedi, R. Solidification Microstructures: Recent Developments and Future Directions. **Acta Metallurgica Materialia**. 38 (1), p. 1-17, 1990.
- [30] Trivedi, R.; Kurz, W. Solidification Microstructures: A Conceptual Approach. **Acta Metallurgica Materialia**. 42 (1), p. 15-23, 1994.
- [31] Ohnaka, I. Microsegregation and Macrosegregation. In: METALS HANDBOOK, 10ed., ASM, Metals Park, vol. 15, p. 136-141, 1991.
- [32] Cox, P. H. S.; et.al. The Origin and Significance of Banding in 18Ni(250) Maraging Steel. **Transactions of Metallurgical Society of AIME**, 239(11), p. 1809-1817, 1967.
- [33] Orsini, M. B. Efeitos de um tratamento térmico de homogeneização na microestrutura e resistência ao impacto do aço forjado Maraging 18% Níquel, grau 1900 MPa. **Tese de Mestrado, USP**, 1987.
- [34] Sadowski, E. P.; Decker, R. F. Cast Maraging Steel. **Modern Castings**. 43(1), p. 26-35, 1963.
- [35] Pigenko, A. A.; et. al. Structure Formation in Cast and Deposited Maraging Steel N18K8M3TYu. **Metallurgical Science and Heat Treatment**. 17, Sept.-Out., p. 751-754, 1975.
- [36] Krasnikova, S. L.; et. al. Dendritic Inhomogeneity of Stainless Maraging Steels. **Metallurgical Science and Heat Treatment**. 27, Sept.-Out., p. 781-786, 1985.
- [37] Cox, P. H. S.; et. al. An Investigation of the Mechanical Properties and Microstructures of 18Ni (250) Maraging Steel Weldments. **Transactions of the ASM**. 60, p.125-143, 1967.

- [38] Vieira, E. M.; Guimarães, A. A. A fabricação de aços e ligas pelo processo electroslag. **Mineração e Metalurgia**, 498, p.38-40.
- [39] Choudhury, A.; Knell, F. Electroslag Remelting (ESR). In: **METALS HANDBOOK**, 10ed., ASM, Metals Park, vol. 15, p. 401-406, 1991.
- [40] Dewsnap, D.; Schlatter, R. Process and Product Characteristics of DC Electroslag Remelting of Alloy Steels. In: **FIFTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTROSLAG AND OTHER SPECIAL MELTING TECHNOLOGIES**, Pittsburgh, 1974. **Proceedings**. Bhat, G. K.; Simkovich, A. ed., 1974, p. 91-114.
- [41] Holzgruber, W. Possibilities and Limitations to Influence de Structure of ESR Ingots and Properties of ESR Products. In: **FIFTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTROSLAG AND OTHER SPECIAL MELTING TECHNOLOGIES**, Pittsburgh, 1974. **Proceedings**. Bhat, G. K.; Simkovich, A. ed., 1974, p. 70-90.
- [42] Sullivan, C. P.; Giamei, A. F.; Versynder; F. L. Some Aspects of Directional Solidification in the Production of Superalloys Ingots In: **FIFTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTROSLAG AND OTHER SPECIAL MELTING TECHNOLOGIES**, Pittsburgh, 1974. **Proceedings**. Bhat, G. K.; Simkovich, A. ed., 1974, p. 525-594.
- [43] Flemings, M. C.; Nereo, G. E. Macrosegregation: Part I. **Transactions of Metallurgical Society of AIME**. 212, p. 14-49, 1967.
- [44] Flemings, M. C.; Nereo, G. E.; Mehrabian, R. Macrosegregation: Part II. **Transactions of Metallurgical Society of AIME**. 242, p. 41-49, 1968.
- [45] Flemings, M. C.; Nereo, G. E. Macrosegregation: Part III. **Transactions of Metallurgical Society of AIME**. 212, p. 50-57, 1968.
- [46] Yu, K. O., et.al., Macrosegregation in ESR and VAR Process. **Journal of Metals**. Jan., p. 46-50, 1986.
- [47] Kattamis, T. Z.; Flemings, M. C. Dendrite Morphology, Microsegregation, and Homogenization of Low-Alloy Steel. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**. 233(5), p. 992-999, 1965.
- [48] Weimberg, F.; Buhr, R. K. Homogenization of Low-Alloy Steel. **Journal of Iron and Steel Institute**. 207(8), p. 1114-1121, 1969.

- [49] Mori, F. Y.; Falleiros, I. G. S. Deformação Plástica e Homogeneização de Alumínio Comercial. **Metalurgia**, 30, 203(10), p. 691-696, 1974.
- [50] Falleiros, I. G. S. Qualitative Evidence of Solute Redistribution During Grain Boundary Migration. **Metallography**. 5, p. 125-137, 1972.
- [51] Nogueira, R. A. Estudo da Segregação e da Homogeneização na Liga Cu-50%Ni: Influência da Deformação e da Recristalização na Homogeneização. **Tese de Doutorado**, USP, 1995.
- [52] Hornbogen, E.; Rittner, K. Development of thermo-mechanical treatments of Maraging steel for yield strength above 3GPa. **Materials Technology**. Apr.(4), p. 72-77, 1987.
- [53] Muneki, S.; et.al. Strengthening and toughening of maraging steel of over 280 Kgf/mm². **Transactions ISIJ**, (20), p. 309-317, 1980.
- [54] Kuribayashi, K.; Horiuchi, R. Strengthening and toughening due to thermo-mechanical treatment in 18% nickel maraging steel. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHYSICAL METALLURGY OF THERMO-MECHANICAL PROCESSING OF STEELS AND OTHER METALS, Tokyo, 1988, **Proceedings**. Tokyo, The Iron and Steel institute of Japan, 1988,p. 903-910.
- [55] Maki, T. Recent developments in strengthening and toughening of steels. **Bulletin of Japanese Institute of Metals**. 27(8), p. 623-630, 1988.
- [56] Johnson, W. C.; Stein, D. F. A Study of Grain Boundary Segregants in Thermally Embrittled Maraging Steel. **Metallurgical Transactions**, 5(3), p. 549-554, 1974.
- [57] Nes, E.; Thomas, C. Precipitation of TiC in Thermally Embrittled Maraging Steels. **Metallurgical Transactions**, 7A, p. 967- 975, 1976.
- [58] Kalish, D.; Rack, H. J. Thermal Embrittlement of 18 Ni(350) Maraging Steel. In: Decker, R. F. ed. **Source Book on Maraging Steel**, Metals Park, Ohio, ASM, p. 33-40, 1979.
- [59] Rack, H. J.; Holloway, P. H. Grain Boundary Precipitation in 18Ni Maraging Steels. **Metallurgical Transactions**. 8A(8), p. 1313-1321, 1977.
- [60] Cairns, R. L.; Novak, C. J. The Effect of Reactive Metal Additions on Grain Boundary Embrittlement in 18Ni200 Maraging Steel. **Metallurgical Transactions**. 2(7), p. 1837-1846, 1971.

- [61] Misra, R. D. K.; et. al. AES analysis of Fracture Toughness Variation With Heat Treatment in an 18Ni(250grade) Maraging Steel. **Journal of Materials Science Letters.** 6(2), p. 125-130, 1987.
- [62] Spaeder, G. J.; et. al. The Effect of Hot Rolling Variables on the Fracture Toughness of 18Ni Maraging Steel. **Transactions of ASM.** 60, p. 418-425, 1967.
- [63] Nakazawa, K., et. al. Effect of alloying elements on strengthening and toughening of maraging steels through alpha-gamma cyclic heat treatment. **Transactions ISIJ.** 22, p. 893-900, 1982.
- [64] Nakazawa, K., et. al. Grain refinement of high-strength maraging steels through cyclic heat treatment. **Materials Science and Engineering.** 33, p. 49-56, 1978.
- [65] Boniszewski, T., Boniszewski, E. Inclusions in 18% Ni-Co-Mo maraging steel. **Journal of the Iron and Steel Institute.** 4, p. 360-365, 1966.
- [66] Baker, T. J. Non-Metallic Inclusions in Maraging Steels. **Journal of the Iron and Steel Institute.** 210(10), p. 793-795, 1972.
- [67] Smithells, C. J. **Smithells Metals Reference Book.** 6ed. London, Butterworths. 1983.