

*"A batalha que se perde
é aquela que se abandona"*

Agradecimentos

Ao colega André de Albulquerque Vicente, pelo apoio na elaboração deste trabalho.

Aos Colegas da pós-graduação do Departamento de Engenharia da Escola Politécnica da USP, pelo apoio quando foi preciso.

Ao Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha, pela orientação, apoio e, principalmente, pela compreensão durante a realização deste trabalho.

À minha família, pela paciência e incentivo.

À Patrícia Helena Parise Gobbo, mulher e companheira de todas as horas.

Índice

Agradecimentos	2
Índice de Figuras	4
Índice de Tabelas	5
1. Introdução	6
1.1. Propriedades Físicas e Mecânicas	7
1.2. Ligas comerciais	8
1.3. Processamento dos Aços Maraging	9
1.3.1. Fusão	9
1.3.2. Conformação a Quente	9
1.3.3. Conformação a Frio	10
1.3.4. Usinagem	10
1.3.5. Tratamentos Térmicos	10
1.4. Corrosão e Oxidação a Temperaturas Elevadas	10
1.4.1. Mecanismo de Crescimento de Películas de Óxido	10
1.4.2. Velocidade de Crescimento da Película de Óxido	12
1.4.3. Películas Porosas e Não-Porosas - Relação de Pilling-Bedworth	13
2. Objetivos	14
3. Materiais e Métodos	15
3.1. Materiais	15
3.2. Metalografia	15
3.2.1. Polimento	15
3.3. Métodos	15
4. Análise dos dados e Discussão	16
5. Comentários Finais	29
6. Conclusões	30
7. Bibliografia	32

Índice de Figuras

<i>Figura 1 - Combinação entre resistência e tenacidade de aços maraging comparados aos aços carbono de alta resistência convencionais</i>	6
<i>Figura 2 - Sistema Fe-Ni binário metaestável e de equilíbrio</i>	7
<i>Figura 3 - Mecanismos de oxidação</i>	11
<i>Figura 4 - Curvas de oxidação</i>	12
<i>Figura 5 - Região oxidada da liga 139 (64x)</i>	17
<i>Figura 6 - Região oxidada da liga 140 (64x)</i>	17
<i>Figura 7 - Região oxidada da liga 141 (64x)</i>	17
<i>Figura 8 - Região oxidada da liga 142 (64x)</i>	18
<i>Figura 9 - Região oxidada da liga 144 (64x)</i>	18
<i>Figura 10 - Análise termogravimétrica por unidade de área das ligas 139, 140 e 141 com o tempo</i>	19
<i>Figura 11 - Efeito dos elementos Molibdênio, Níquel e Cobalto na oxidação dos Aços Maraging</i>	20
<i>Figura 12 - Observação das regiões duplêx e dispersão de óxido da liga 144 (76x)</i>	22
<i>Figura 13 - Observação da interface entre a região duplex e a dispersão de óxido (170x)</i>	22
<i>Figura 14 - Região de dispersão de óxido (203x)</i>	22
<i>Figura 15 - Observação da interface entre a região duplex e a dispersão de óxido (203x)</i>	22
<i>Figura 16 - Formação de óxido em contorno de grão (252x)</i>	23
<i>Figura 17 - Formação de óxido em contorno de grão (385x)</i>	23
<i>Figura 18 - Espectro de energia dispersiva da liga 144 (núcleo)</i>	24
<i>Figura 19 - Espectro de energia dispersiva da liga 144 (Fase Clara)</i>	25
<i>Figura 20 - Espectro de energia dispersiva da liga 144 (Fase Escura)</i>	25
<i>Figura 21 - Espectro de energia dispersiva da liga 144 (Esfera de Óxido)</i>	26
<i>Figura 22 - Difratoograma do óxido na forma de pó obtido com radiação de Cu Kα</i>	28

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 - Propriedades físicas para os aços maraging 18 Ni (250) a 18 Ni(350)</i>	8
<i>Tabela 2 - Propriedades mecânicas para os aços maraging 18Ni</i>	8
<i>Tabela 3 - Composição nominal dos aços maraging comerciais</i>	9
<i>Tabela 4 - Energia Livre de Formação de Óxidos de alguns Metais (por átomo de oxigênio) em kcal</i>	11
<i>Tabela 5 - Composição química dos aços maraging estudados</i>	15
<i>Tabela 6 - Dados sobre os corpos de prova utilizados no ensaio termogravimétrico</i>	16
<i>Tabela 7 - Teores médios das fases presentes na região oxidada da liga 144.</i>	24
<i>Tabela 8 - Determinação dos tipos de óxido obtidos através de difração de raios X segundo padrão JCPDS, número 4-755.</i>	27
<i>Tabela 9 - Determinação dos tipos de óxido obtidos através de difração de raios X segundo padrão JCPDS, número 13-534.</i>	27

1. Introdução

Os aços maraging possuem baixo teor de carbono e alto teor de elementos de liga principalmente níquel e cobalto. São uma alternativa aos aços carbono de elevada dureza em aplicações críticas quando necessário uma excelente combinação entre alta resistência e boa tenacidade e ductilidade. O termo maraging é uma abreviação de “martensite age hardening”, ou seja, martensita endurecida por envelhecimento (1).

A figura 1 mostra a dependência entre a resistência e tenacidade de diversos tipos de aço. Observa-se nitidamente a melhor combinação destas propriedades para os aços maraging.

A formação de precipitados intermetálicos é responsável pela alta dureza adquirida por esses aços (2). O carbono é considerado impureza, pois leva a formação de carboneto de titânio que afeta a dureza, tenacidade e ductilidade (1). A soldabilidade é excelente.

Em relação à tenacidade, ela é superior à das ligas de alta resistência comuns. Tal propriedade é responsável pelo uso dos aços maraging em várias aplicações.

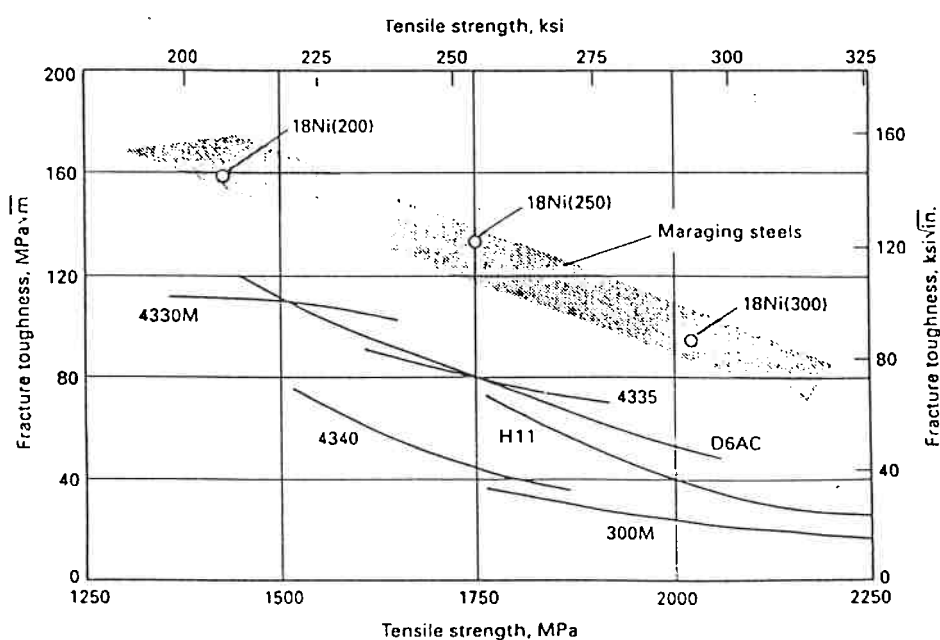


Gráfico: Tenacidade à fratura X Resistência à tração

Figura 1 - Combinação entre resistência e tenacidade de aços maraging comparados aos aços carbono de alta resistência convencionais

As transformações de fases desses aços podem ser explicadas com a ajuda dos diagramas metaestável e de equilíbrio do sistema Fe-Ni (Figura 2). O diagrama metaestável mostra a transformação da austenita para a martensita

durante o resfriamento e a reversão da austenita durante o aquecimento. Observa-se que para teores próximos a 18% do Ni, os aços maraging possuem temperatura M_s próxima de 200°C sendo, portanto, martensíticos a temperatura ambiente. A martensita de baixo carbono dos aços maraging é relativamente mole (baixa resistência mecânica) e tenaz.

O diagrama de equilíbrio mostra que para altos teores de Ni, em baixas temperaturas, a estrutura será austenítica ou ferrítica.

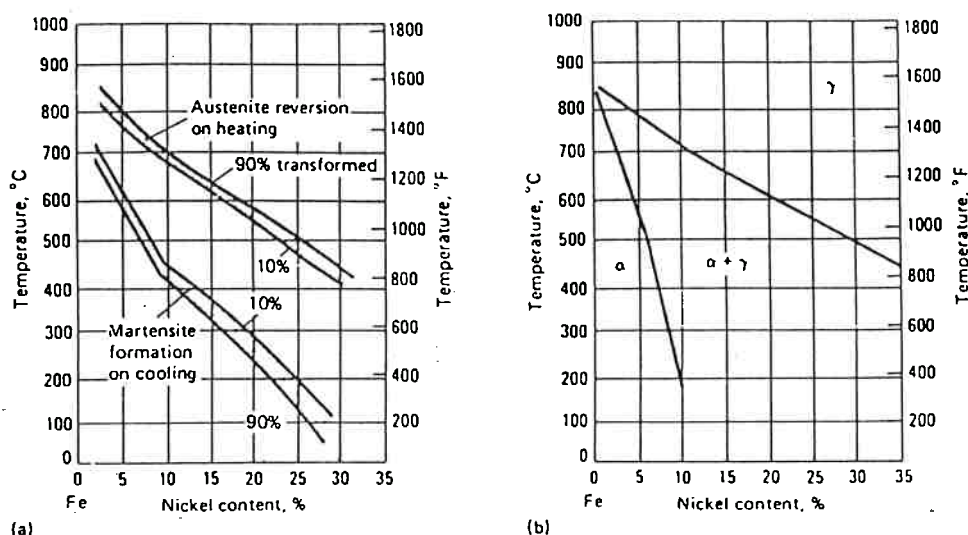


Gráfico: Temperatura (°C) X Teor de Níquel (%)

Figura 2 - Sistema Fe-Ni binário metaestável e de equilíbrio

Como já foi dito, a grande resistência apresentada pelos aços maraging é proveniente da precipitação de compostos intermetálicos, principalmente contendo molibdênio. Em ligas Fe-Ni-Mo forma-se a fase Fe_2Mo . Este composto é metaestável e promove endurecimento (2). Quando há presença de titânio, há um endurecimento adicional devido a precipitação da fase Ni_3Ti . Cobalto não forma precipitado, porém aumenta a atividade do molibdênio, aumentando o endurecimento por meio de uma maior precipitação da fase Ni_3Mo .

Este precipitado ocorre, preferencialmente, em discordâncias e contornos. Devido à formação de martensita em forma de ripa, a fase Ni_3Mo precipita nestes contornos, produzindo um precipitado uniformemente distribuído.

Trabalhos mais recentes (3) consideram que, para tempos mais curtos de envelhecimento, o precipitado formado é do tipo Ni_3X ($X = Ti, Mo, W$), enquanto fases mais estáveis do tipo Fe-Y ($Y = Mo, W$) aparecem para períodos mais longos de envelhecimento.

1.1. Propriedades Físicas e Mecânicas

As tabelas 1 e 2 apresentam um resumo sobre as propriedades físicas e

mecânicas dos aços Maraging (2-4).

Tabela 1 - Propriedades físicas para os aços maraging 18 Ni (250) a 18 Ni(350)

Densidade	8,0 g/cm ³ - 8,1 g/cm ³
Estrutura cristalina	Martensita (Cúbica de corpo centrado); Austenita (Cúbica de face centrada)
Coefficiente de Expansão Térmica (24 a 284 °C)	10,1 μ m/m K
Temperatura de Fusão	1430 a 1450 °C
Temperatura de Transformação (*) <i>Depende da composição do aço</i>	Ms - 145-200°C Mf - 77-145°C As - 445°C

Tabela 2 - Propriedades mecânicas para os aços maraging 18Ni

Propriedade	18Ni(200)	18Ni(250)	18Ni(300)	18Ni(350)
Limite de Escoamento (MNm ⁻²)	1340-1580	1680-1860	1820-2100	2300-2510
Elongação em 25,4 mm (%)	11-15	10-12	7-11	6-10
Redução em área (%)	35-67	35-60	30-50	25-45
Módulo de Elasticidade (kNm ⁻²)	18x10 ⁷	18,5x10 ⁷	18,9x10 ⁷	19,3x10 ⁷
Dureza (Rockwell C)	44-48	48-50	51-55	56-59
Impacto Charpy (J)	35-68	24-45	16-26	7-14
Ductilidade à Fratura (K _{IC}) (MNm ⁻² \sqrt{m})	101-176	98-165	88-143	44-82

1.2. Ligas comerciais

A tabela 3 mostra a composição química de algumas ligas comerciais de aços maraging (2).

Tabela 3 - Composição nominal dos aços maraging comerciais

Composição					
Especificação	Ni	Mo	Co	Ti	Al
18Ni(200)	18	3,3	8,5	0,2	0,1
18Ni(250)	18	5,0	8,5	0,4	0,1
18Ni(300)	18	5,0	9,0	0,7	0,1
18Ni(350)	18	4,2	12,5	1,6	0,1
18Ni(cast)	17	4,6	10,0	0,3	0,1

A nomenclatura das ligas comerciais informa o teor de níquel e o limite de escoamento, em ksi. Por exemplo, a liga 18Ni(200), apresenta teor nominal de níquel 18% e limite de escoamento 200 ksi.

1.3. Processamento dos Aços Maraging

As principais etapas do processamento dos aços maraging são (2):

1.3.1. Fusão

Os aços maraging são, geralmente, fundidos e posteriormente refundidos sob vácuo. Os processos mais usados são fusão por indução sob vácuo e refusão sob vácuo em forno a arco.

O objetivo principal da fusão é obter uma microestrutura praticamente isenta de elementos residuais indesejáveis, principalmente carbono e enxofre. Esses elementos formam inclusões frágeis, que iniciam trincas e comprometem a tenacidade do aço.

1.3.2. Conformação a Quente

A conformação a quente dos aços maraging é feita pelos métodos convencionais de forjamento e laminação. Aços contendo altos teores de molibdênio e titânio apresentam micro-segregação no estado bruto de fundição. Se o lingote não for homogeneizado antes do trabalho a quente, a microestrutura final será “bandeada” e as propriedades mecânicas serão anisotrópicas.

Para diminuir a micro-segregação, os lingotes não devem ser grandes. O tratamento térmico de homogeneização antes do trabalho a quente, por várias horas a 1.200°C, também contribui para a diminuição da micro-segregação. A temperatura de conformação para os aços com grande quantidade de elementos de liga não deve exceder 1.200°C.

1.3.3. Conformação a Frio

Os aços maraging podem ser conformados a frio pelos métodos convencionais, desde que estejam solubilizados ou super-envelhecidos. Tais aços apresentam baixo coeficiente de encruamento e podem sofrer grandes reduções sem apresentar significativo endurecimento por deformação.

Caso se deseje recrystalizar o material, deve-se austenitizá-lo por volta de 840°C. Por outro lado, é muito comum realizar o tratamento de envelhecimento à temperatura de 480°C, no estado encruado, com o objetivo de se obter maior resistência mecânica.

1.3.4. Usinagem

A usinagem dos aços maraging é feita pelos métodos convencionais. Em geral, estes apresentam maior usinabilidade que os aços convencionais de mesma dureza. Podem ser usinados tanto no estado solubilizado como no estado envelhecido.

1.3.5. Tratamentos Térmicos

Os principais tratamentos térmicos utilizados para os aços maraging são: austenitização e envelhecimento. O tratamento térmico de austenitização consiste de aquecimento no campo austenítico por volta de 840°C, seguido de resfriamento ao ar. A microestrutura final é martensítica contendo teores residuais de austenita retida.

O envelhecimento é realizado por volta de 480°C e tem duração de algumas horas. Objetiva-se com este tratamento a precipitação de fases intermetálicas e o endurecimento por precipitação.

Além dos tratamentos térmicos mencionados acima, a realização de tratamento térmico de homogeneização, antes do trabalho a quente, é freqüente.

1.4. Corrosão e Oxidação a Temperaturas Elevadas

1.4.1. Mecanismo de Crescimento de Películas de Óxido

Uma camada inicial de óxido é facilmente formada sobre superfícies de metal limpo expostas a oxigênio. A tendência de um metal reagir com o oxigênio é indicada pela variação de energia livre que acompanha a formação do óxido. Observa-se, na tabela 4, que a maioria dos óxidos possui energia livre negativa e, portanto, reagem com o oxigênio atmosférico. Entretanto, a velocidade de oxidação também depende de fatores cinéticos.

Tabela 4 - Energia Livre de Formação de Óxidos de alguns Metais (por átomo de oxigênio) em kcal

Cálcio	- 138.2
Magnésio	- 130.8
Alumínio	- 120.7
Titânio	- 101.2
Sódio	- 83.0
Cromo	- 81.6
Zinco	- 71.3
Hidrogênio	- 58.3
Ferro	- 55.5
Cobalto	- 47.9
Níquel	- 46.1
Cobre	- 31.5
Prata	0.6
Ouro	10.5

Basicamente, existem quatro mecanismos típicos de oxidação e que diferem-se pela forma de reação entre o metal e o oxigênio. Tais casos são mostrados na figura 3.

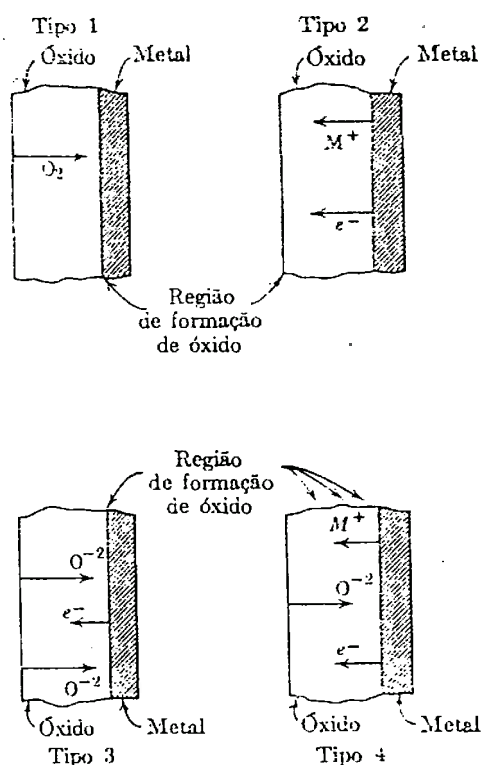


Figura 3 - Mecanismos de oxidação

- Tipo 1: Ocorre quando a primeira camada de óxido é porosa. O oxigênio molecular passa através do óxido e reage com o metal na interface metal-óxido.

- Tipo 2: Acontece quando a película de óxido formada não é porosa. A reação de oxidação pode ocorrer na interface ar-óxido. Neste caso, os íons do metal difundem-se a partir da superfície metal-óxido, dirigindo-se para a interface ar-óxido. Observa-se pela figura que os elétrons também migram na mesma direção com o objetivo de completar a reação.
- Tipo 3: A reação também pode ocorrer na interface metal-óxido quando a película não é porosa. Neste caso, os íons de oxigênio difundem-se através da película para reagir na interface e os elétrons movem-se no sentido da interface ar-óxido.
- Tipo 4: Este mecanismo é a combinação dos tipos 2 e 3, no qual o oxigênio difunde-se para dentro e os íons do metal e os elétrons movem-se para fora. Neste caso, o local de reação pode ser qualquer ponto da película de óxido.

1.4.2. Velocidade de Crescimento da Película de Óxido

As equações que representam a velocidade de oxidação em função do tempo são dependentes da espessura da camada de óxido e da temperatura. Existem três equações principais que exprimem a espessura (Y) da película formada em qualquer metal com o tempo (5): linear, parabólica e logarítmica. A figura 4 representa as várias curvas das equações de oxidação:

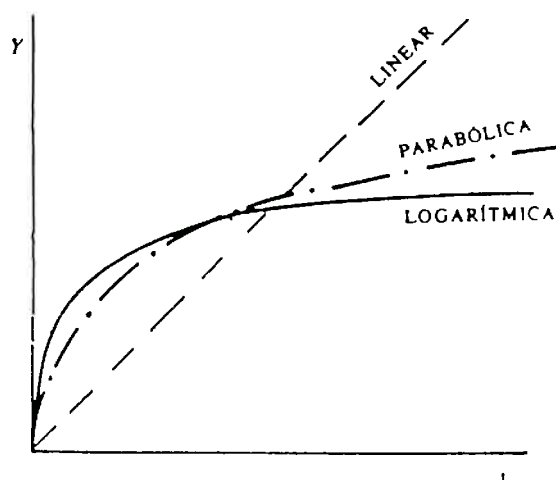


Figura 4 - Curvas de oxidação

1. Equação Linear

Ocorre geralmente nos metais que possuem relação entre volume do óxido formado e volume de metal consumido menor que um. Isto é, a película é pouco protetora e não impede a difusão.

2. Equação Parabólica

Ocorre freqüentemente em muitos metais a temperaturas elevadas. Com o aumento da temperatura a película fica mais espessa, dificultando a difusão.

3. Equação Logarítmica

Acontece, geralmente, na oxidação inicial de vários metais (Cu, Fe, Zn, Ni, Al). Aqueles que se oxidam inicialmente mais rápido e depois lentamente, tornando-se a película praticamente constante.

1.4.3. Películas Porosas e Não-Porosas - Relação de Pilling-Bedworth

Pilling e Bedworth (5) apresentaram uma classificação dos metais baseada na relação entre volume de óxido e volume de metal oxidado, considerando:

- Relação menor do que um: películas porosas e metais rapidamente oxidados;
- Relação maior do que um: películas não-porosas e metais mais resistentes.

A relação é dada a seguir:

$$\frac{V_{\text{oxido}}}{V_{\text{metal}}} = \frac{Md}{nmD}$$

Sendo:

M: massa molecular do óxido;

D: massa específica do óxido;

m: massa atômica do metal;

n: número de átomos metálicos na fórmula molecular do óxido;

d: massa específica do metal.

Segundo a relação, metais que apresentam valores maiores do que um fornecem películas não-porosas pois são formadas sob compressão. Os que possuem relação menor do que um fornecem películas porosas pois se formam sob tração.

Desta forma, o elementos ferro, níquel e cobre formam películas compactas e contínuas: a curva de oxidação será uma parábola. Os elementos molibdênio e tungstênio, por exemplo, formam película que se volatilizam em temperaturas elevadas: a curva de oxidação será uma linha reta.

2. Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo estudar a influência do molibdênio na oxidação de aços Maraging Fe-14,5% Co-13,5% Ni-7,5 a 15% Mo-Ti-Al (1). Tal efeito será estudado por volta de 1200°C, temperatura de homogeneização desse tipo de material. Visando diminuir a acentuada micro-segregação no estado bruto de fundição, os aços maraging são tratados por várias horas acima de 1000°C, antes da deformação a quente. A cinética de oxidação ao ar e efeito do molibdênio serão estudados com auxílio de análise térmica gravimétrica. A morfologia do óxido e a interface óxido/metall serão estudados por microscópio eletrônico de varredura e microscópio óptico. A estrutura dos óxidos e sua identificação serão determinadas por difração de raios X.. A partição dos elementos de liga do aço entre o metal e os óxidos será pesquisada com auxílio de análise por dispersão de energia no microscópio eletrônico de varredura.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

A tabela 5 apresenta a composição química das ligas estudadas (1):

Tabela 5 - Composição química dos aços maraging estudados

	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Co (%)	Ni (%)	Al (%)	Mo (%)	Ti (%)
139	0,014	0,06	0,03	----	----	14,27	14,11	0,01	11,40	0,4
140	0,024	0,08	0,05	----	----	15,35	13,08	0,05	11,30	0,88
141	0,021	0,06	0,04	----	----	15,21	14,06	0,04	15,02	0,24
142	0,023	0,15	0,16	----	----	14,96	13,40	0,06	7,51	0,25
144	0,021	0,19	0,22	----	----	14,49	12,61	<0,01	11,12	0,060

3.2. Metalografia

3.2.1. Polimento

Para as análises em microscopia óptica e microscópio eletrônico de varredura (MEV), utilizou-se as lixas: 180, 220, 320, 400 e 600.

Posteriormente, houve polimento em diamante de 6, 3 e 1 μm .

Na realização do ensaio termogravimétrico, obteve-se tratamento prévio da sua superfície, através das lixas : 180, 220, 320, 600.

Não houve tratamento prévio da superfície para a análise por difração de raios X.

3.3. Métodos

Analisou-se, através de microscopia óptica, a região oxidada das ligas 139, 140, 141, 142 e 144 homogeneizada a 1250° C (1), durante um intervalo de tempo de 5 horas.

A observação da camada foi conseguida com aumento de 64x (figuras 5, 6, 7, 8 e 9).

Através de análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com elétrons retroespalhados, foi possível a observação das fases presentes na região

oxidada (figuras 12, 13, 14, 15, 16 e 17).

A identificação dos óxidos presentes foi possível através de difração de raios X (tabelas 8 e 9 e figura 22), sendo que os difratogramas foram obtidos com radiação Cu K α e amostra de óxido obtido da liga 144 em forma de pó.

Posteriormente, foram realizados ensaios termogravimétricos para verificação de aumento de peso devido à oxidação para as ligas: 139, 140 e 141.

A figura 10 apresenta o ganho em peso devido à oxidação por unidade de área do corpo de prova com a temperatura já estabilizada em 1200 °C. Neste caso, descartou-se o intervalo de tempo necessário para que o equipamento atinja a temperatura necessária, sendo só analisado graficamente a região isotérmica.

Os corpos de prova utilizados no ensaio possuíam as seguintes características:

Tabela 6 - Dados sobre os corpos de prova utilizados no ensaio termogravimétrico

Peça	Furo (\varnothing)	Comprimento	Largura	Espessura	Peso
139	2 mm	15,067 mm	4,30 mm	1 mm	770 mg
140	1 mm	15 mm	4 mm	1 mm	750 mg
141	1 mm	15 mm	4 mm	1 mm	800 mg

4. Análise dos dados e Discussão

Através de microscopia óptica foi possível a observação da camada de óxido formada após o tratamento de homogeneização. A região oxidada é mostrada nas figuras 5, 6, 7, 8 e 9.

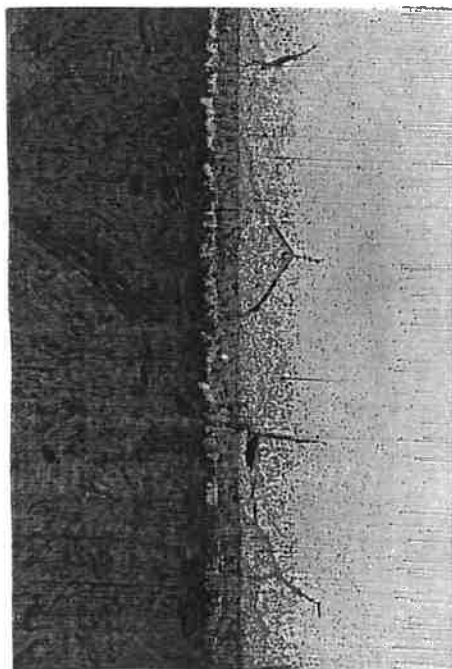


Figura 5 - Região oxidada da liga 139 (64x)

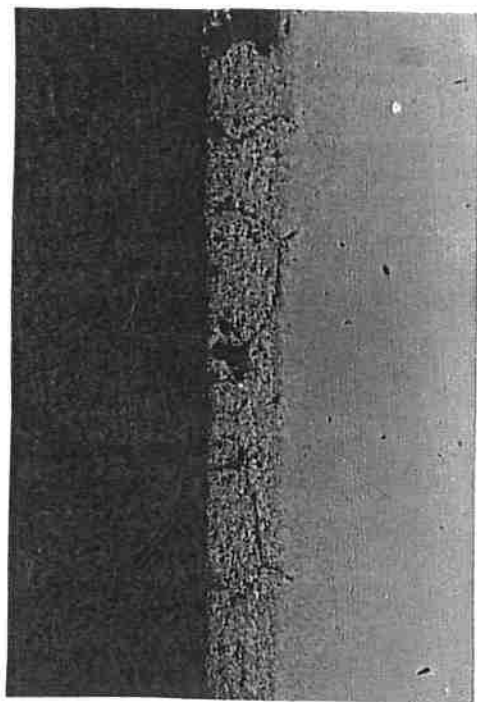


Figura 6 - Região oxidada da liga 140 (64x)

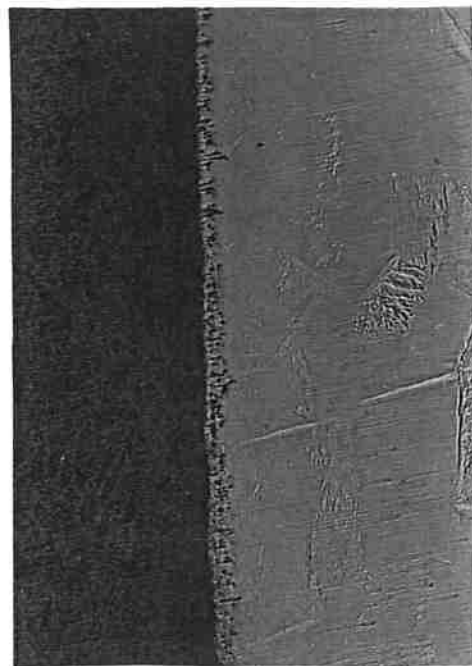


Figura 7 - Região oxidada da liga 141 (64x)

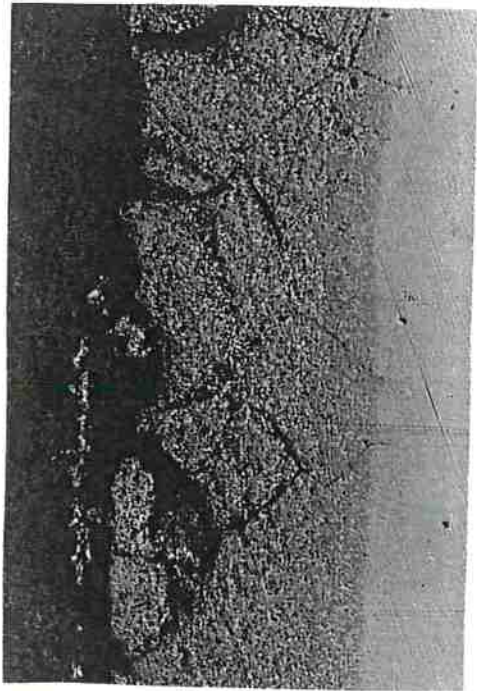


Figura 8 - Região oxidada da liga 142 (64x)

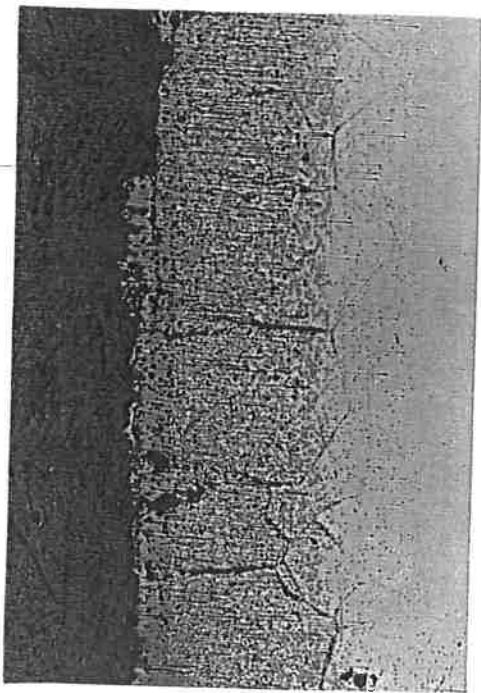


Figura 9 - Região oxidada da liga 144 (64x)

Através das figuras, nota-se que a liga 141 (figura 7) é a menos oxidada. Porém, a liga 142 (figura 8) possui resistência a oxidação menor que as ligas 139, 140, 142 e 144.

O gráfico que representa o aumento de peso devido à oxidação (por unidade de área do corpo de prova) em função do tempo para as ligas 139, 140 e 141 é apresentado a seguir:

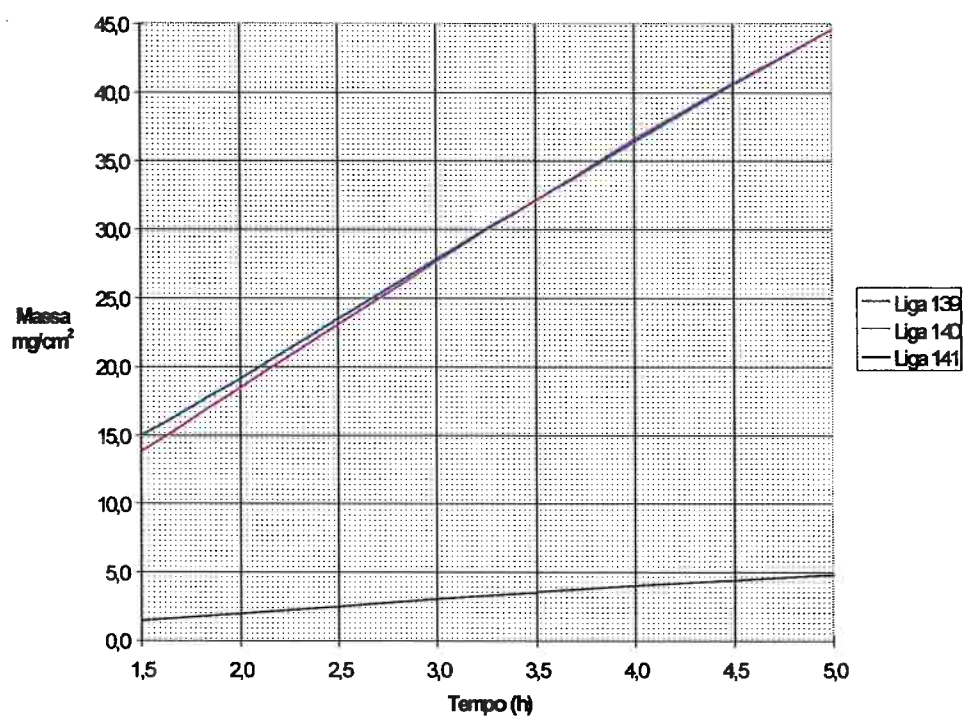


Figura 10 - Análise termogravimétrica por unidade de área das ligas 139, 140 e 141 com o tempo

A figura 10 mostra que, para as ligas 139 e 140, as retas possuem praticamente a mesma inclinação e o mesmo ganho em peso devido à oxidação. Porém, a liga 141 apresenta inclinação e ganho em peso devido à oxidação bem menor, quando comparada com as ligas 139 e 140.

Segundo André Vicente (1), teores de molibdênio entre 7,5 e 15% melhoram a resistência à oxidação das ligas citadas. Realmente, quando relacionamos os teores de molibdênio, verificamos que as ligas 139 e 140 possuem 11,40% e 11,30%, respectivamente. Todavia, a liga 141 apresenta 15,02%.

Através dos dados obtidos, analisou-se o efeito do níquel, cobalto e molibdênio durante o tratamento de homogeneização, sendo a temperatura de 1250 °C, durante 5 h.

A figura 11 mostra esse efeito:

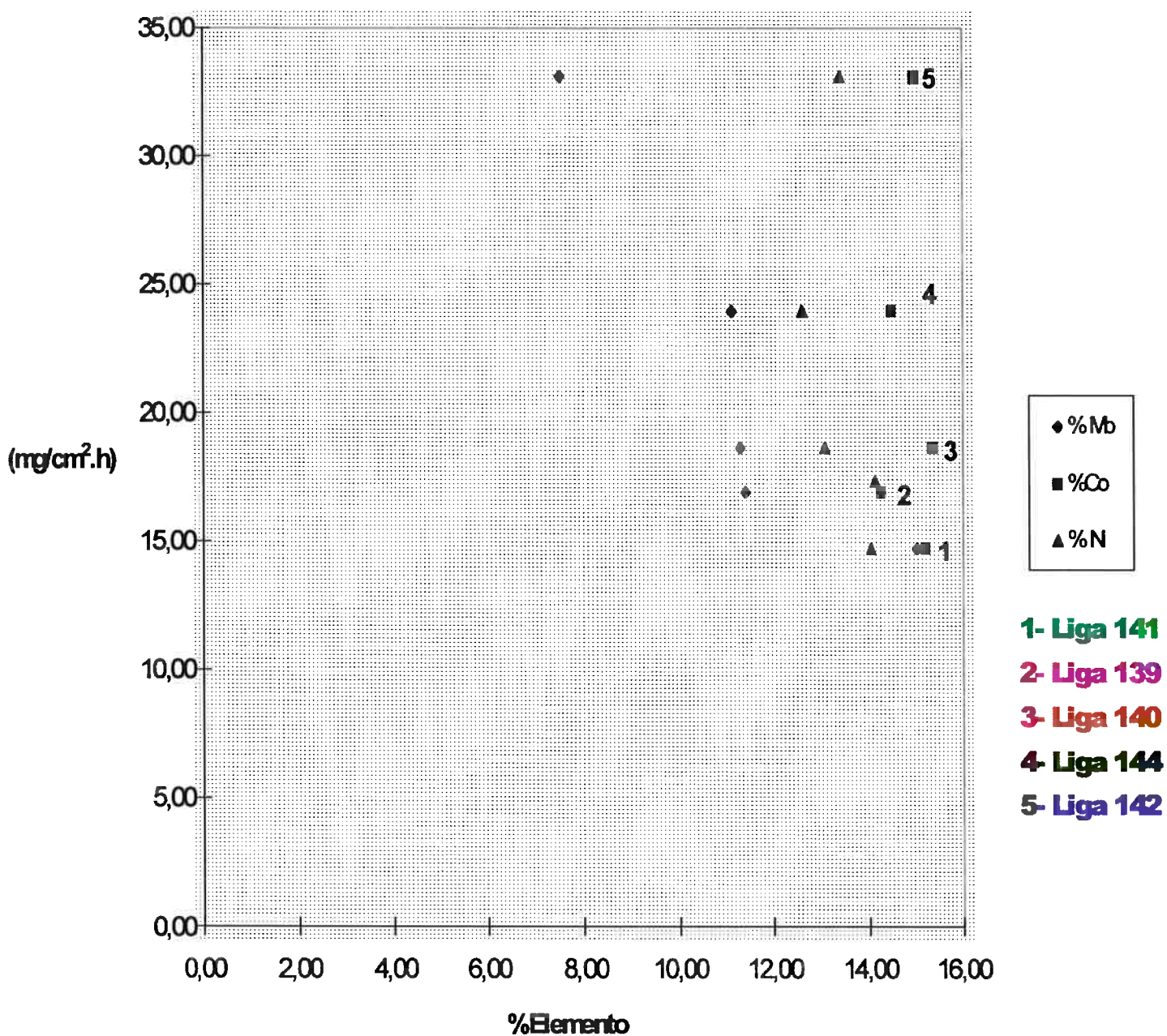


Figura 11 - Efeito dos elementos Molibdênio, Níquel e Cobalto na oxidação dos Aços Maraging

Pela figura é possível concluir que, para teores mais elevados de molibdênio, a resistência à oxidação aumenta, enquanto que, para teores menores, a resistência à oxidação diminui.

Verifica-se, ainda, que os elementos níquel e cobalto têm influência secundária no ganho em peso devido à oxidação ($\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$) das ligas 139, 140, 141, 142 e 144.

A observação das fases presentes na região oxidada foi feita através de microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados (MEV). As figuras 12, 13 e 15 mostram a presença de uma região duplex seguida de uma dispersão de óxido em matriz metálica. Ainda é possível observar, nas figuras 16 e 17, que a oxidação ocorre, preferencialmente, em contornos de grão (oxidação intergranular).

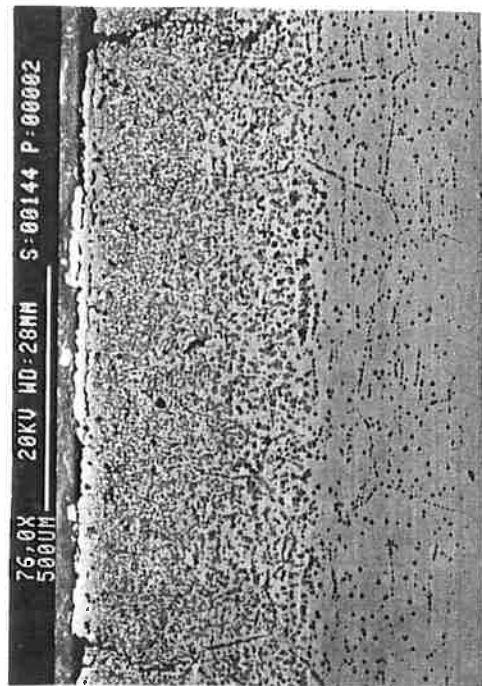


Figura 12 - Observação das regiões duplêx e dispersão de óxido da liga 144 (76x)

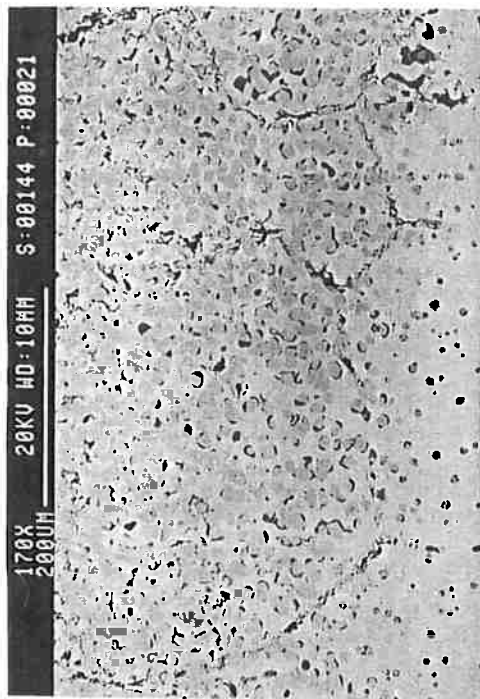


Figura 13 - Observação da interface entre a região duplêx e a dispersão de óxido (170x)

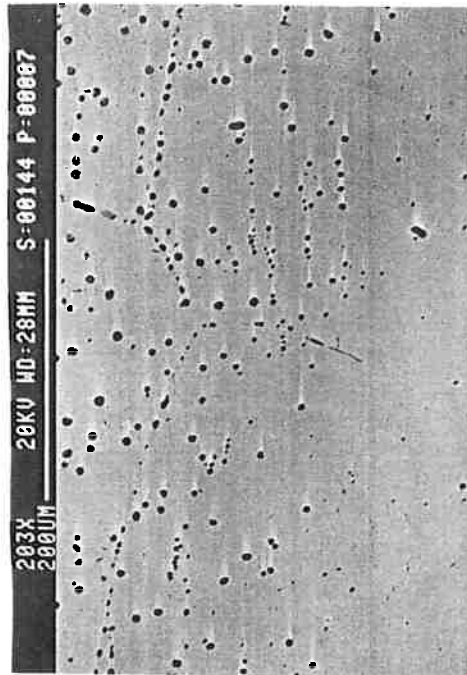


Figura 14 - Região de dispersão de óxido (203x)

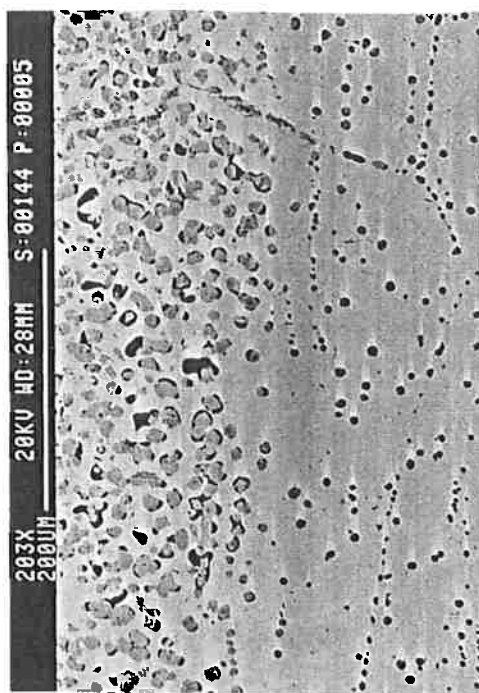


Figura 15 - Observação da interface entre a região duplêx e a dispersão de óxido (203x)

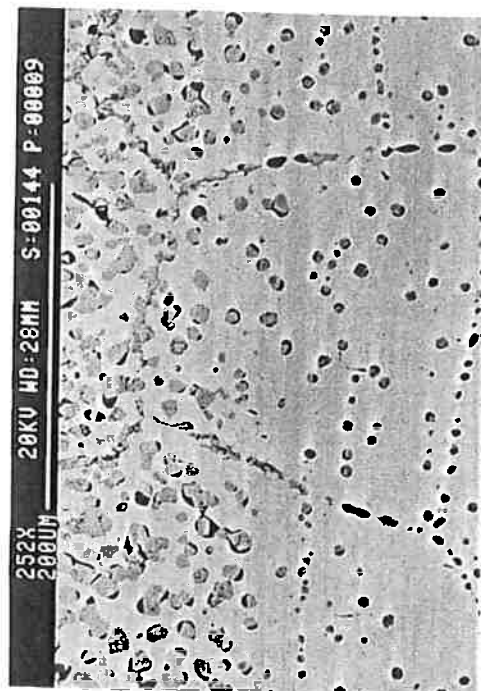


Figura 16 - Formação de óxido em contorno de grão (252x)

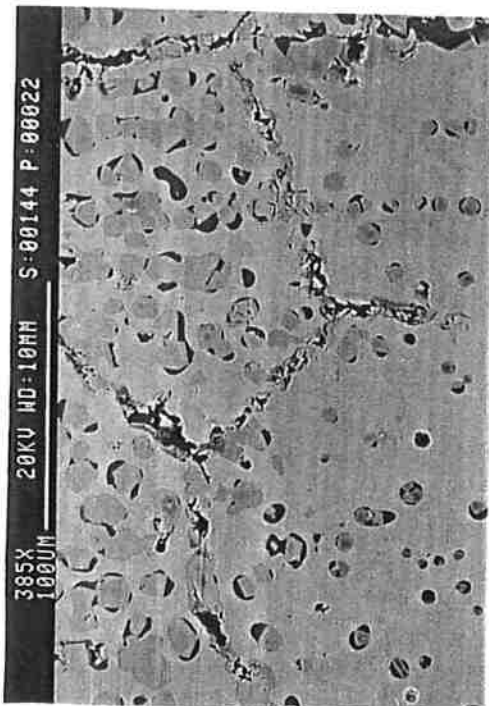


Figura 17 - Formação de óxido em contorno de grão (385x)

Através de análise por dispersão de energia, foi possível a determinação da composição média das fases presentes (em porcentagem de elemento) para a liga 144.

A tabela 7 mostra os teores médios das fases presentes:

Tabela 7 - Teores médios das fases presentes na região oxidada da liga 144.

FASE	Fe (%)	Ni (%)	Co (%)	Mo (%)
Clara	30,551	36,294	30,681	2,476
Escura	49,317	0,678	1,984	48,023
Esfera de Óxido	50,741	0,214	0,826	48,221

Na apresentação dos espectros de energia dispersiva, é importante salientar que o termo “núcleo” refere-se à matriz do aço, portanto, à região não oxidada:

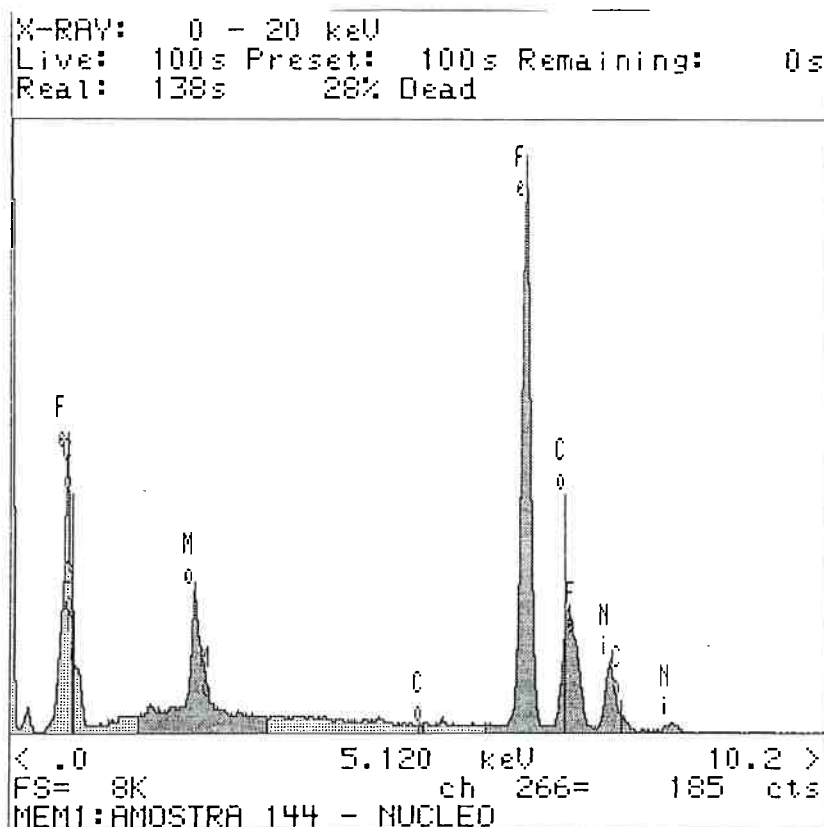


Figura 18 - Espectro de energia dispersiva da liga 144 (núcleo)

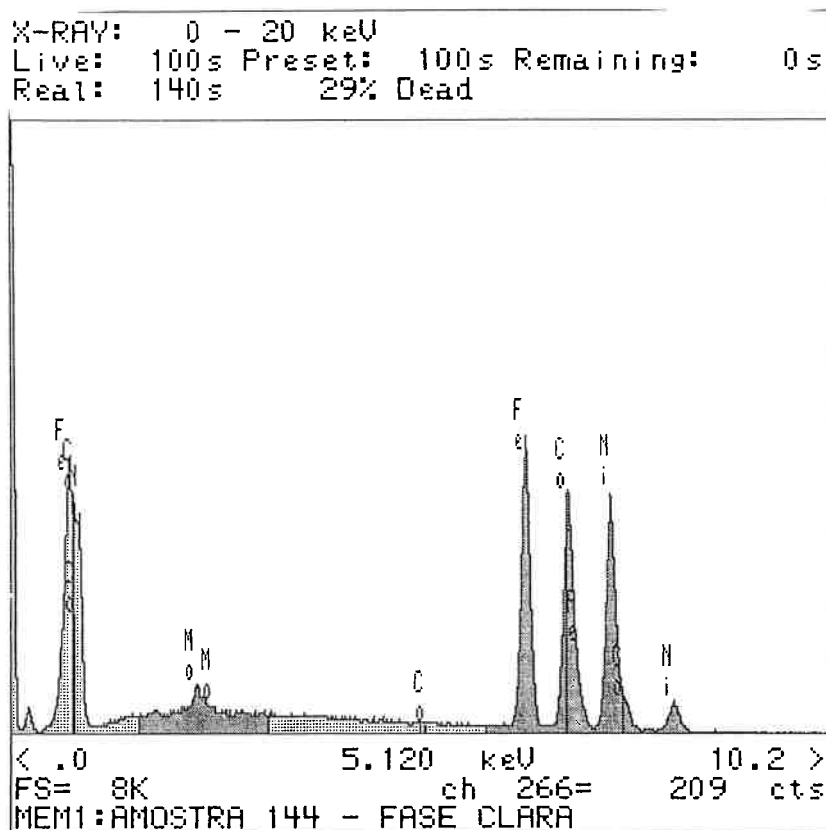


Figura 19 - Espectro de energia dispersiva da liga 144 (Fase Clara)

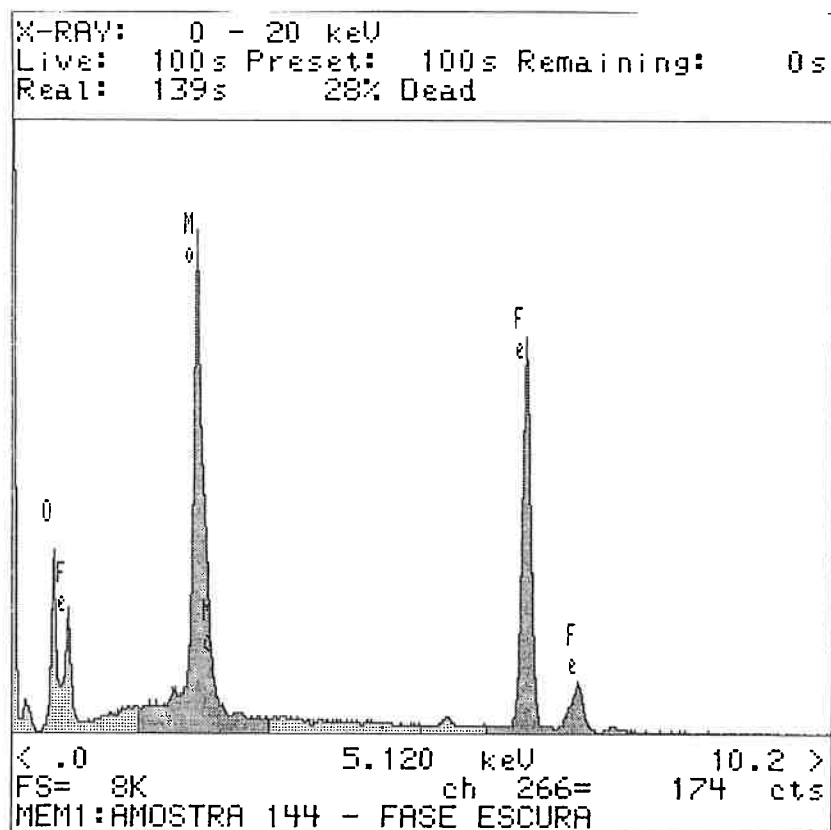


Figura 20 - Espectro de energia dispersiva da liga 144 (Fase Escura)

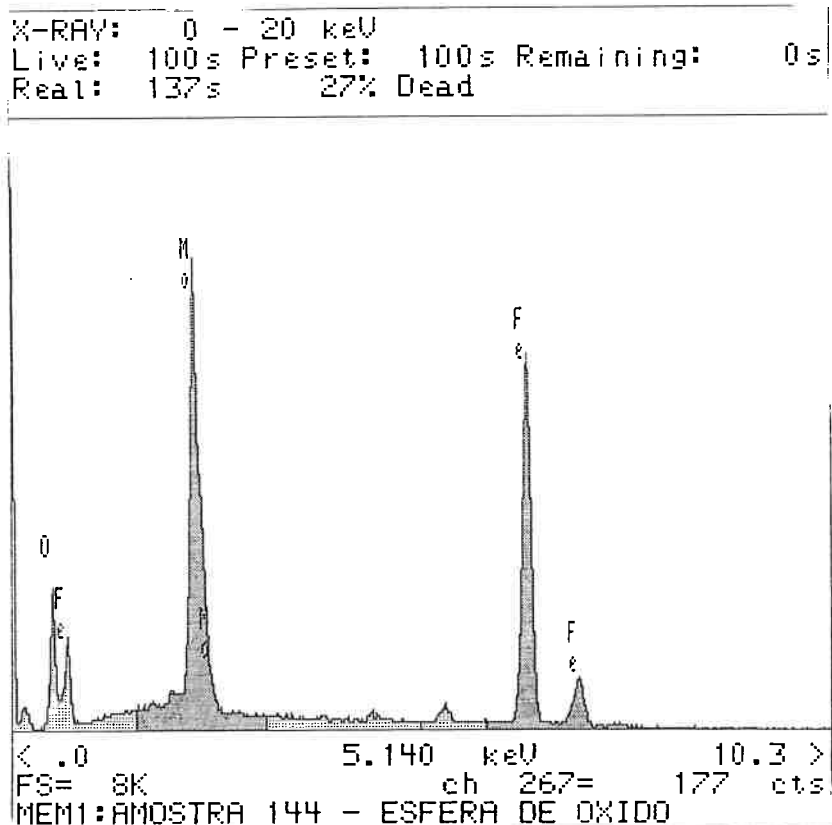


Figura 21 - Espectro de energia dispersiva da liga 144 (Esfera de Óxido)

É possível notar, pela tabela 7, que os teores de ferro, níquel, cobalto e molibdênio, para as fases escura e esfera de óxido, são praticamente os mesmos. Conclui-se, portanto, que a fase escura presente na região duplex é o óxido.

Verifica-se, pelos espectros de energia dispersiva da fase escura (figura 20) e esfera de óxido (figura 21), o alto teor de ferro e molibdênio, sendo que a fase clara apresenta teores de ferro, níquel e cobalto próximos a 30%.

A análise por difração de raios X do óxido formado na superfície da liga 144 indicou a presença de mais de um tipo de óxido. Foram confirmadas a presença dos óxidos Fe_2O_3 (com estrutura cúbica), segundo padrão JCPDS, número 4-755 (tabela 8) e o óxido Fe_2O_3 (com estrutura romboédrica), segundo o padrão JCPDS, número 13-534 (tabela 9).

A figura 22 apresenta o difratograma do óxido obtido por radiação $\text{Cu K}\alpha$ do óxido em forma de pó retirado da liga 144.

Tabela 8 - Determinação dos tipos de óxido obtidos através de difração de raios X segundo padrão JCPDS, número 4-755.

Fe2 O3													
Iron Oxide													
Maghemite, syn													
Hanawalt 2.52/X 1.48/5 2.95/3 1.61/3 2.08/2 2.78/2 1.09/2 1.70/1 1.27/1 1.04/1													

Lambda 1.93604				d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
Sys. Cubic				-----									
SG	PS			5.900	2	1	1	0	2.320	6	3	2	0
a 8.350	b	c		4.820	5	1	1	1	2.230	1	3	2	1
—	β	—		4.180	1	2	0	0	2.080	24	4	0	0
				3.730	5	2	1	0	1.870	1	4	2	0
A 8.3500	C		Z	3.410	2	2	1	1	1.700	12	4	2	2
Dx	Dm		V	2.950	34	2	2	0	1.610	33	5	1	1
F(N) 4.4	M(20) 11.1		I/Ic	2.780	19	3	0	0	1.550	1	5	2	0
d-sp				2.640	1	3	1	0	1.530	1	5	2	1
Int Not given				2.520	100	3	1	1	1.480	53	4	4	0
Total d's 30				2.410	1	2	2	2	1.430	1	5	3	0
Color				+-----									
Temp													

Tabela 9 - Determinação dos tipos de óxido obtidos através de difração de raios X segundo padrão JCPDS, número 13-534.

Fe2 O3													
Iron Oxide													
Hematite, syn													
Hanawalt 2.69/X 1.69/6 2.51/5 1.84/4 1.48/4 1.45/4 2.20/3 3.66/3 0.91/3 1.31/2													

Lambda 1.78897				d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
Sys. Rhombohedral (H or R axes)				-----									
SG R-3c		PS hR 10.00		3.660	25	1	1	0	1.484	35	1	3	0
a 5.4228	b	c		2.690	100	1	2	1	1.452	35	-2	1	1
55.28	β	—		2.510	50	-1	1	0	1.349	4	2	4	2
				2.285	2	2	2	2	1.310	20	3	3	4
A 2.7303	C	z 2		2.201	30	1	2	0	1.258	8	-2	2	0
Dx	Dm	V 100.39		2.070	2	0	2	0	1.226	2	3	3	0
F(N) 7.1	M(20) 17.2	I/Ic 2.60		1.838	40	2	2	0	1.213	4	-3	-1	1
d-sp				1.690	60	2	3	1	1.189	8	3	4	1
Int Not given				1.634	4	-1	2	0	1.162	10	4	4	2
Total d's 33				1.596	16	3	3	2	1.141	12	-3	-2	1
Color				+-----									
Temp													

O difratograma obtido é dado a seguir:

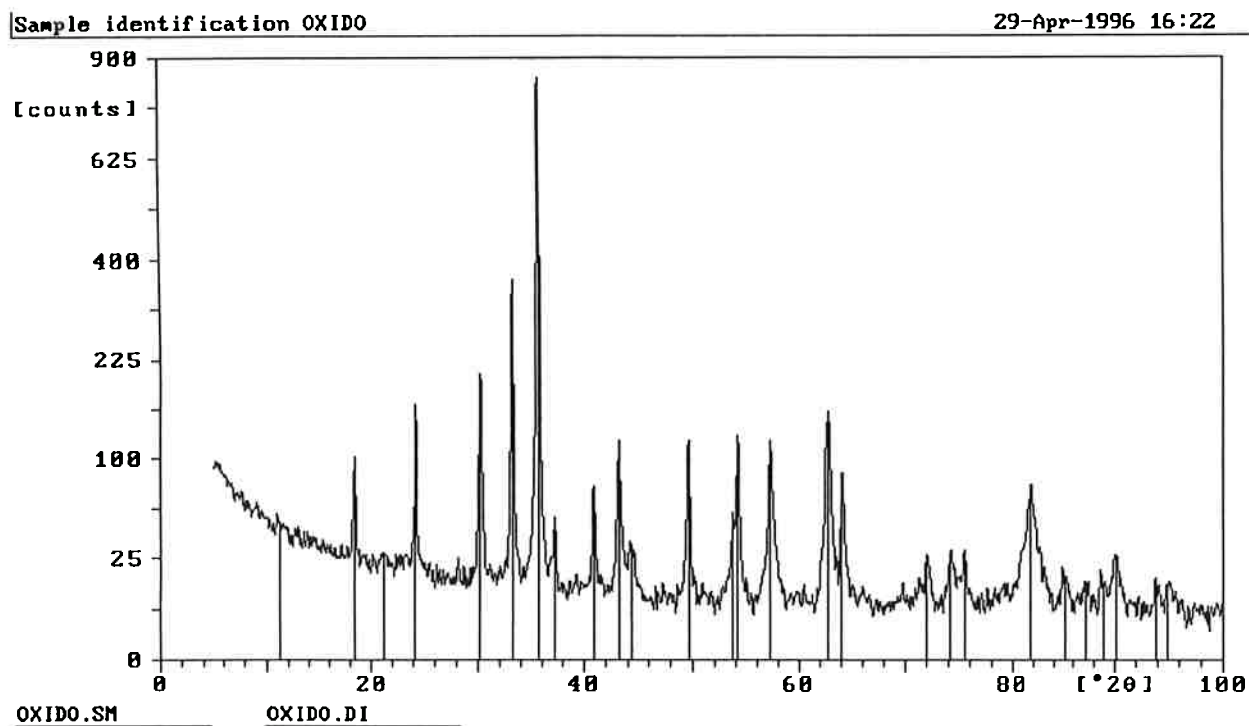


Figura 22 - Difratograma do óxido na forma de pó obtido com radiação de Cu K α .

5. Comentários Finais

Em relação ao ensaio termogravimétrico, os resultados obtidos para as ligas 139, 140 e 141 se mostraram repetitivos. Porém, a falta de experiência no manuseio do equipamento e na análise dos dados, além da falta de resultados para as ligas 142 e 144 sugerem que se façam novos levantamentos neste sentido.

Não foi possível demonstrar, precisamente, como o elemento molibdênio aumenta a resistência à oxidação dos aços maraging, apenas se confirmou tal fato.

6. Conclusões

Através da análise por microscopia óptica, foi possível observar a influência do molibdênio na oxidação das ligas 139, 140, 141, 142 e 144 (figuras 5, 6 7, 8 e 9). Observa-se, pelas figuras, que a elevação nos teores de molibdênio aumentam sensivelmente a resistência à oxidação das ligas citadas.

Tal fato confirma-se através da realização dos ensaios termogravimétricos para as ligas 139, 140 e 141. A figura 10 mostra que a liga 141 (15,02% de Mo) apresenta inclinação, portanto, ganho em peso devido à oxidação, bem menor quando comparada com as ligas 139 e 140 que possuem teores de molibdênio próximos a 11%.

Ainda em relação ao ensaio termogravimétrico, o comportamento linear observado na figura 10 é característica de óxidos que possuem relação entre o volume de óxido formado e o volume do metal consumido menor que um. Portanto, a película de óxido é muito porosa. Realmente, o óxido formado é facilmente retirado da superfície, sugerindo que a oxidação não é limitada, pelo menos inicialmente, por fenômenos de difusão.

Pela figura 11, conclui-se que os elementos níquel e cobalto possuem influência secundária no estudo da resistência à oxidação destas ligas.

A análise do óxido propriamente dito e de sua composição média foi possível através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X. A presença de uma região duplex seguida de uma dispersão de óxido sugere a presença de uma interface que limita a oxidação das ligas estudadas. Tal interface é mostrada nas figuras 13 e 15.

Pela figuras 16 e 17, nota-se a formação de óxido preferencialmente em contornos de grão (oxidação intergranular).

A análise por dispersão de energia da liga 144 mostra que o óxido formado apresenta elevados teores de ferro e molibdênio (tabela 7 e figuras 20 e 21). Porém, a análise por difração de raios X do óxido retirado da superfície do metal indicou a presença de Fe_2O_3 de estrutura cúbica (tabela 8) e Fe_2O_3 com estrutura romboédrica (figura 9).

Verificou-se, ainda que o óxido apresenta características magnéticas, sugerindo a presença de magnetita.

Provavelmente, o alto teor de molibdênio presente no óxido deve-se à presença de óxido de molibdênio na região mais interna, abaixo da superfície. Portanto, não foi possível a detecção deste óxido por difração de raios X.

Finalmente, é relevante dizer que o óxido é do tipo complexo, apresentando hematita e magnetita, além de óxido de molibdênio.

7. Bibliografia

1. Vicente, André de Albulquerque: "Caracterização das diversas etapas de processamento de aços maraging do tipo Fe-14,5% Co-13,5% Ni-7,5 a 15% Mo-Ti-Al", Trabalho de Formatura, São Paulo, 1995.
2. Floreen: "Maraging Steels", Metals Handbook, 9º Edição, vol.1, 1978, pág. 445-452.
3. W. Sha, A. Cerezo and G.D.W. Smith, Metallurgical Transactions, vol. 24-A, 1993, pág. 1221, 1233 e 1241.
4. Sheir, L.: "Corrosion", Ed. Newnes-Butterworth, 2º Edição, 1977, vol.1, pág. 3:64-3:76.
5. Gentil, Vicente: "Corrosão", Ed. Guanabara, 2º Edição, 1987, pág. 1-7 2 e 182-208.
6. Pinto, Eduardo C. de Oliveira: "Caderno de Dados Termodinâmicos", Notas de Aula, EPUSP, 1996.
7. Schmidt e K. Rohrbach: "Heat Treatment of Maraging Steels", Metals Handbook, 10º edição, vol.4, pág. 219-228.
8. Padilha, Angelo Fernando e Ambrózio Filho, Francisco: "Técnicas de Análise Microestrutural", Ed. Hemus, 1985.
9. Rohrbach e M. Schmidt: "Maraging Steels", Metals Handbook, 10º edição, vol.1, pág. 793-800.
10. Tenório, J.: Comunicação pessoal, EPUSP, 1996.