



CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA CINÉTICA DAS REAÇÕES DE ENVELHECIMENTO EM AÇOS MARTENSÍTICOS ENDURECIDOS POR INTERMETÁLICOS

OLAVO BILAC DOS SANTOS VICTOR  
& LUIS FILIPE C. PEDROSO DE LIMA  
IPEN/CNEN - SP



*Estudou-se a cinética das reações que provocam o aumento da resistência em aços endurecidos por compostos intermetálicos, notadamente um aço "maraging" solubilizado às temperaturas de 1093 e 1198 K por uma hora, e envelhecido por tempos diferentes em temperaturas na faixa de 700 a 850 K. Medidas de atrito interno, resistividade elétrica e dureza evidenciaram comportamentos diferentes nos casos de envelhecimento por efeito Joule e em forno.*

INTRODUÇÃO

Até 1940 a máxima resistência obtida em um aço temperado e revenido era da ordem de 1250 MPa. Este valor é relativamente baixo se considerarmos que o limite de resistência teórico de um cristal de ferro, livre de defeitos, é da ordem de 13000 MPa. Por tratamentos térmicos convencionais obtiveram-se materiais com limite de resistência da ordem de 2200 MPa, pela adição de elementos de liga adequados, que não somente aumentavam a eficiência das transformações envolvidas, mas também, proviam resistência adicional à deformação, através de processos de precipitação [1]. As ligas martensíticas Fe-Co-W endurecidas pela precipitação de compostos intermetálicos são conhecidas há mais de 50 anos. Mais recentes são as ligas Fe-Co-Mo que utilizam este tipo de endurecimento.

Ultimamente, novos tipos de tratamentos térmicos, alguns dos quais envolvem mudanças mecânicas e térmicas, fizeram surgir aços de resistência elevada. Um destes processos é conhecido como "Maraging" e permite obter aços com resistência de até 3500 MPa. A maioria destes aços se enquadra na família dos citados Fe-Co-Mo, modificada pela adição de Ni e Ti [2]. Obtem-se assim, uma estrutura CCC própria da martensita de Fe-Ni, com elementos intersticiais em porcentagem mínima. A histerese térmica da transformação  $\gamma \rightarrow \alpha$  nestas ligas, ou seja, o fato da temperatura  $M_s$  diferir substancialmente da temperatura  $A_s$  permite a realização do tratamento térmico de envelhecimento. Com efeito a liga austenítica pode ser altamente supersaturada com elementos de liga substitucionais. A liga se transforma em martensita em uma temperatura onde não é possível nenhuma precipitação e pode ser reaquecida até outra temperatura maior onde esta precipitação é possível. Isto só ocorre graças à histerese térmica acima mencionada, pois, de outra forma, a liga reverteria à austenita.

O objetivo do presente trabalho é estudar a cinética das reações de envelhecimento, os fatores que a afetam e sua influência sobre as propriedades finais das ligas. Esta cinética, segundo alguns autores, é extremamente rápida [3, 4]. A técnica de atrito interno foi utilizada com sucesso por Miner [3] para este estudo. Peters e Cupp [4] utilizaram como técnica principal a medição da resistividade elétrica, além da medição de dureza e difração de raios-X.

Os dados da literatura citada evidenciam a existência de três fases distintas: a primeira, que ocorre logo no início do envelhecimento e se caracteriza unicamente pela recuperação da martensita; a segunda fase caracterizada adicionalmente pela precipitação de compostos intermetálicos e a terceira, para tempos de envelhecimento longos, pela reversão à austenita [4].

No presente trabalho são utilizadas as técnicas de atrito interno, medição da resistividade elétrica e da dureza.

PARTE EXPERIMENTAL

Composição da liga estudada

A composição da liga no presente trabalho encontra-se na tabela 1. Esta composição é aproximadamente igual à do aço conhecido comercialmente como 18 Ni 300 ou "Maraging" 300.

Tabela 1. Composição Química da Liga Estudada

Ni	Mo	Co	Ti	Al	C	Fe
18,10	4,79	9,43	0,70	0,10	0,003	Restante

Atrito interno ( $Q^{-1}$ )

A técnica de atrito interno consiste em se medir a defasagem entre a tensão cíclica aplicada à amostra e a deformação decorrente, assim como a frequência de vibração, no nosso caso ambas em função da temperatura. Utiliza-se no presente estudo um pêndulo de torsão invertido e seus periféricos existentes no laboratório de atrito interno do IPEN-CNEN/SP. Esta técnica é utilizada extensivamente há longo tempo principalmente para o estudo de fenômenos de relaxação devidos à redistribuição de átomos intersticiais na rede cristalina, induzida pela tensão, que dá origem a um pico de atrito interno. Os trabalhos relacionados à presença de elementos substitucionais não são tão abundantes quanto os anteriores mas podem ser encontrados com facilidade na literatura técnica. Um exemplo clássico é o estudo feito por Da mask e Nowick [5] na liga Al-Ag na qual estudaram o pico que ocorre devido à precipitação durante o envelhecimento. No trabalho de Miner [3], relacionado com aços "Maraging", o envelhecimento das amostras foi realizado no próprio pêndulo, aquecendo-as por efeito Joule. Este procedimento já tinha sido utilizado por Ang e Wert [6] para estudo do amortecimento em certas ligas de Au-Ni. Como no pêndulo existente em nosso laboratório, a amostra é aquecida de maneira convencional (forno resistivo) até uma temperatura de 700 K, optamos por um procedimento especial. Este consistiu em realizar o envelhecimento aquecendo-se separadamente as amostras por efeito Joule e fazendo-se o resfriamento rápido de forma a congelar-se a estrutura existente à temperatura do envelhecimento. Um cálculo do número de saltos efetuados pelos defeitos puntiformes durante o resfriamento, mostrou que a água é um meio adequado para este fim.

As medidas de atrito interno e da frequência foram realizadas em decaimento livre à frequência aproximada de 1 ciclo por segundo e num intervalo de temperatura entre 123 e 573 K. A amplitude de deformação máxima na superfície da amostra foi de  $2 \times 10^{-5}$  e a velocidade de aquecimento de 0,02 K/s. Para cada amostra foram realizadas duas medidas, a primeira após a montagem e a segunda, após o recozimento linear a 573 K, realizado durante a medida precedente.

Preparação de amostras

A liga foi fabricada pelo processo de fusão em forno de indução a vácuo (processo VIM) com dupla refusão em forno a vácuo (processo VAR). Após a fabricação foi forjada e laminada a quente, cortada em tiras e estas trefiladas. Após a trefilação o seu diâmetro era de 1,5 mm, não sendo adequado para ensaios de atrito interno que requerem amostra com 1,2 mm de diâmetro. Foi então submetida a um processo de estiramento adicional em um dispositivo construído para este fim, que consta de furos calibrados com diâmetros consecutivos variando de 0,05 mm desde 1,45 mm até 1,20 mm. Os corpos de prova para dureza constaram de tiras de  $2 \times 1 \times 100$  mm<sup>3</sup>. Para os testes de resistividade foram utilizadas as mesmas amostras preparadas para ensaios de atrito interno, com 50 mm de comprimento.

Tabela 2. Tratamentos Térmicos Aplicados às Amostras

TRATAMENTO	T (K)	t (min)	ATMOSFERA	AQUECIMENTO	RESFRIAMENTO
SOLUBILIZAÇÃO	1.093	60	Vácuo $-10^{-3}$ Pa	Forno (radiação)	Circulação de Argônio
	1.198				
ENVELHECIMENTO	723	1/2, 5, 50, 500	Ar	Forno	Água, Ar
	758			Resistivo (Efeito Joule)	
	823				

#### Tratamentos térmicos

Os tratamentos previstos para as amostras são os constantes da tabela 2. Para a realização de tratamentos térmicos de solubilização na faixa de 1070 a 1200 K, é bastante indicado que seja usada uma atmosfera protetora para evitar os problemas de oxidação. Optamos por realizar estes tratamentos térmicos em um tubo de quartzo no interior do qual se fez um vácuo de  $10^{-3}$  Pa.

As amostras foram limpas com detergente neutro e água desmineralizada e submetidas a limpeza por ultrassom. Após isto foram desgaseificadas em alto vácuo e, finalmente, aquecidas até à temperatura adequada. Esta última etapa foi realizada na instalação existente no Departamento de Processos Especiais do IPEN-CNEN/SP.

O tratamento térmico de envelhecimento foi feito de duas formas. A primeira utilizou aquecimento por efeito Joule através de uma fonte estabilizada da Tecrol. O controle de temperatura dentro de uma faixa de  $\pm 2$  K é feito através do controle fino. A temperatura é medida na amostra por meio de termo-par de Ferro-Constantan. Foi projetado um dispositivo especial que evita as perdas por condução nas extremidades da amostra e permite a elevação da temperatura até 780 K em dois minutos, com 30A de corrente de aquecimento. Após um certo tempo à temperatura de envelhecimento a amostra é mergulhada em água fria. Foi projetado um sistema que permite a liberação das amostras no instante de sejado. O sistema consta basicamente de 2 tubos de quartzo de 7 mm de diâmetro interno, no interior dos quais são mantidos 2 fios de aço "Maraging" com 0,6 mm de espessura, ligados a conectores de bronze. A amostra é conectada ao dispositivo, com os tubos de quartzo dispostos de tal forma a permitir somente a passagem do termo par. Desta forma, as perdas térmicas por convecção são diminuídas. O calor gerado no fio de 0,6 mm deverá compensar as perdas por condução nas extremidades da amostra. Todo o dispositivo é mergulhado na água, causando o desejado resfriamento rápido. Para fins de comparação realizou-se também o envelhecimento convencional em forno, com resfriamento ao ar ou em água.

Após o resfriamento a amostra foi seca e lixada para remover qualquer oxidação que possa dar leituras erradas nas medidas de resistividade. A mesma amostra foi utilizada para a obtenção dos espectros de atrito interno e frequência em função da temperatura.

#### RESULTADOS OBTIDOS

a) Nas amostras submetidas a um aquecimento rápido por efeito Joule, seguido de resfriamento extremo

mente rápido, foram observados valores da dureza muito baixos, sendo alguns inferiores aos das amostras submetidas somente ao tratamento de solubilização, figura 1. Os espectros do atrito interno e da frequência em função da temperatura obtidos com estas amostras, estão mostrados nas figuras 2 e 3. Pode-se notar a variação importante provocada nos mesmos pelo recozimento a 573 K em relação à condição após montagem. Observou-se também, um aumento substancial da dureza em amostra tratada identicamente e submetida à mesma taxa de aquecimento que a utilizada no pêndulo. Em uma amostra solubilizada a 1093 K por uma hora e envelhecida a 758 K por 500 minutos verificou-se um aumento de 60% da dureza.

b) Nas amostras envelhecidas no forno e submetidas tanto a um resfriamento lento quanto a um resfriamento

mento mais rápido as durezas observadas, mesmo para

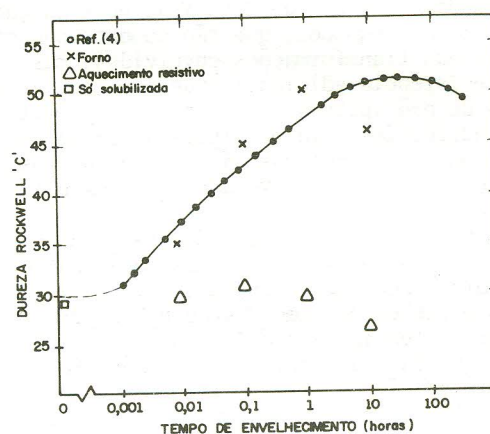


Figura 1. Medidas da dureza em função do tempo de envelhecimento para amostras solubilizadas a 1093 K e envelhecidas a 758 K.

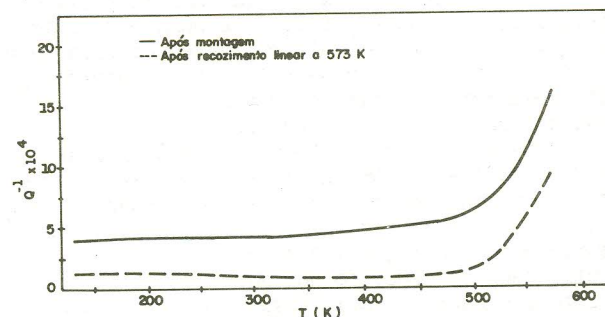


Figura 2. Espectros de atrito interno de uma amostra solubilizada a 1093 K por uma hora e envelhecida por efeito Joule a 758 K por 5 minutos seguido de resfriamento na água.

curtos períodos de tempo de envelhecimento, são muito mais altas do que a dureza das amostras na condição solubilizada, sendo maiores nas amostras com resfriamento em água. Nos 2 casos, observa-se que o recozimento linear a 573 K não provoca alteração sensível dos espec

tros de atrito interno e da frequência; as duas curvas sendo praticamente coincidentes, figuras 4 e 5.

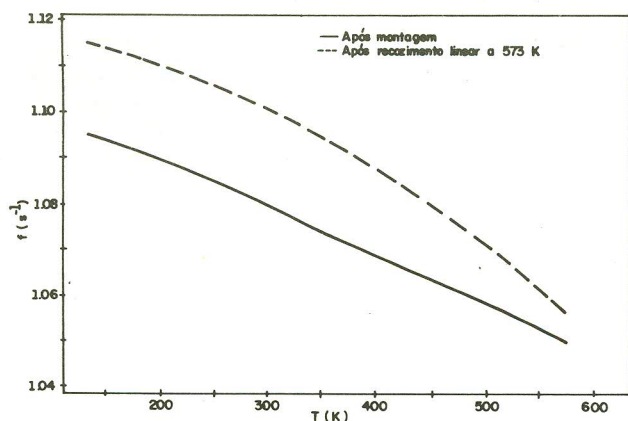


Figura 3. Espectros de frequência de uma amostra solubilizada a 1093 K por uma hora e envelhecida por efeito Joule a 758 K por 5 minutos, seguido de resfriamento na água.

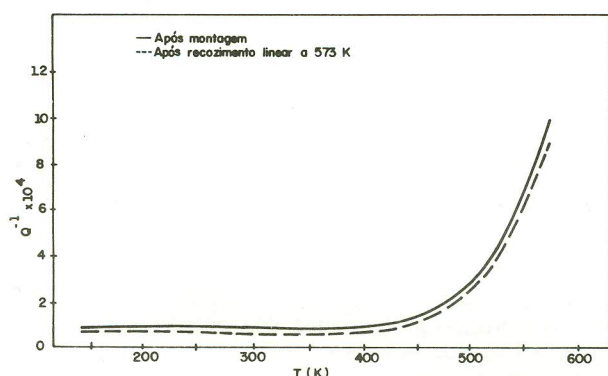


Figura 4. Espectros de atrito interno de uma amostra solubilizada a 1093 K por uma hora e envelhecida em forno a 758 K por 5 minutos, seguido de resfriamento na água.

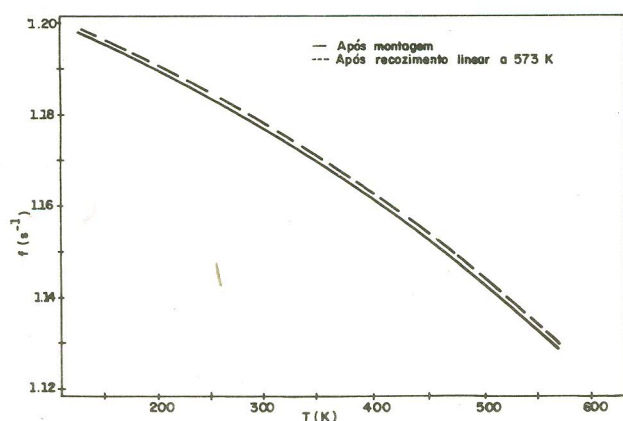


Figura 5. Espectros de frequência de uma amostra solubilizada a 1093 K por uma hora e envelhecida em forno a 758 K por 5 minutos, seguido de resfriamento na água.

c) Variando-se as velocidades de aquecimento, e mantendo-se o resfriamento rápido, verificou-se que nas velocidades mais lentas há quase que uma coincidência nas curvas após montagem e após recozimento linear tanto para  $Q^{-1}$  quanto para a frequência.

d) Em um resfriamento imperfeito, ou seja, retardar

dando-se algum tempo o resfriamento após o aquecimento por efeito Joule, não se notou diferenças significativas na variação dos espectros devido ao recozimento linear, em relação às amostras em que o resfriamento foi feito o mais rápido possível.

e) Nas figuras 1 e 6 estão apresentados os valores de dureza e da resistividade elétrica obtidos em amostras envelhecidas tanto por aquecimento resistivo como no forno, seguido de resfriamento em água, respectivamente. Estes valores podem ser comparados aos obtidos por Peters e Cupp [4] apresentados na mesma figura.

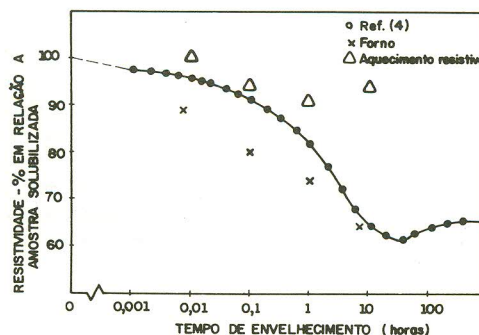


Figura 6. Medidas de resistividade em função do tempo de envelhecimento para amostras solubilizadas a 1093 K e envelhecidas a 758 K.

#### DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

As curvas de atrito interno e da frequência mostram claramente a potencialidade da técnica para o estudo em questão. No caso do aquecimento por efeito Joule e resfriamento rápido, a comparação das curvas das figuras 2 e 3, mostra que o material, nas condições utilizadas, não é imune às variações da temperatura até 573 K, o que segundo a literatura [7] não era de se esperar. Nas figuras 4 e 5, pequena variação dos espectros com o recozimento linear a 573 K é uma evidência de que há uma diferença sensível entre os dois tipos de tratamentos térmicos. A mesma discrepância é observada nas figuras 1 e 6 em relação à resistividade elétrica e dureza. Em termos de propriedades mecânicas, sem dúvida, o tratamento térmico no forno com resfriamento em água é mais adequado, como pode ser notado na figura 1. Nota-se também que, no caso do envelhecimento por efeito Joule, não foram observadas as 3 fases de envelhecimento citadas na literatura.

Quanto às medidas de atrito interno ainda não foi possível associar os comportamentos distintos a pré-tratamentos específicos e isto é objeto de pesquisa em andamento.

#### REFERÊNCIAS

- [1] CIAS, W.W. Phase Transformations Kinetics of Four 18% Nickel Maraging Steels on Continuous Cooling. *Metallurgia and Metal Forming*, 38: 356-359, December, 1971.
- [2] Nicholson, R.B. In: — *Strengthening Methods in Crystals*, Ed. by Kelly, A. and Nicholson, R.B., Applied Science Publishers Ltd. - London, p. 535-613, 1971.
- [3] Miner, R.E., Jackson, J.K. and Gibsons, D.B. Internal Friction in 18 Pct Ni Maraging Steels. *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.*, (236): 1965-1570, 1966.
- [4] Peters, D.T. and Cupp, C.R. The Kinetics of Aging Reactions in 18 Pct Ni Maraging Steels. *Trans. Met. Soc. AIME*, (236): 1429-1440, 1966.
- [5] Damask, A.C. and Nowick, A.S. Internal Friction Peak Associated with Precipitation in an Al-Ag Alloy. *J. Applied Physics*, (26): 1665-1172, 1955.
- [6] Ang, C. and Wert, C. A Torsional Pendulum of Low Thermal Inertia. *J. Applied Physics*, 25: 1061, 1954.
- [7] Floreen, S. The Physical Metallurgy of Maraging Steels. *Met. Reviews.*, 13: HS-128, 1968 (Review 126).

SUMMARY

It was studied the reaction kinetics that strength in the intermetallic precipitation hardening steels, specially one maraging steel. It has been solubilized at 1093 and 1198 K for one hour and aged between 700 and 850 K by different times. Internal friction, resistivity and hardness measurements showed different behaviour dependent of the ageing treatment. The samples have been heated by their own resistivity or in a furnace.