

ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE E PROCESSO DE ENVELHECIMENTO DE UM AÇO MARAGING SEM COBALTO

Cícero S. Macedo filho¹ e Arnaldo H.P. Andrade²

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Travessa "R" 400 – Cidade Universitária
05508-970 – São Paulo

Resumo

Neste trabalho foram investigadas as transformações de fase e o processo de envelhecimento de um aço maraging sem cobalto. Mais especificamente, os aços foram solubilizados na região totalmente austenítica (>800°C), temperados para produzir uma matriz completamente martensítica, e subsequentemente envelhecidos em temperaturas intermediárias (400° à 600°C) para causar o endurecimento por precipitação, onde pode ser determinado a energia cinética de precipitação de compostos intermetálicos e a temperatura de reversão austenita.

Palavra chave: maraging, cinética de precipitação

INTRODUÇÃO

Os aços maraging são aços à base de Fe-Ni com baixo teor de carbono, cujo a nomenclatura deriva de "Martensite Age Hardening" (endurecimento por envelhecimento de uma matriz martensítica).

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. Apesar desse resultado negativo, as inúmeras vantagens foram suficientes para abrir um leque bastante variado de aplicações. Mais não só vantagens revestiam essa classe de aços, nos seus primeiros anos de existência a necessidade de utilização de processos de fusão sofisticados e os altos teores de elementos de liga refletiam no custo final do produto. Porém, a necessidade de viabilizar projetos, principalmente nas áreas aeroespacial, aeronáutica, bélica e industrial incentivou seu desenvolvimento.

Esses aços tornam-se especiais pelo baixíssimo teor de carbono, onde a precipitação de carbonetos é eliminada e no aquecimento entre 400° e 500°C, formam-se compostos intermetálicos os quais causam endurecimento por precipitação [1,2,3].

O efeito do tratamento térmico no endurecimento de um aço maraging à base de Fe-Ni-Mn, foi relatado por WILSON[3,4,5] onde foi notado um aumento da suscetibilidade nos contornos de grãos, atribuído à segregação do elementos Mn e Ni na estrutura do material em temperaturas em torno de 550°C, consideradas temperaturas de super-envelhecimento.

Neste trabalho foram investigadas as transformações de fase ocorridas nos processos de tratamento térmicos de solubilização e envelhecimento, relacionando-as com as mudanças microestruturais e a cinética de precipitação de compostos intermetálicos.

MATERIAL E MÉTODO

O aço maraging utilizado foi uma liga de porcentagem de cobalto tão baixa, que esse elemento não terá uma influência similar àquela que possui nos aços maraging tradicionais; no aço do presente trabalho a porcentagem é de 0,5% de Co.

O material de estudo foi um tarugo forjado a quente de secção transversal quadrada com 24mm de lado. A história de processamento do material consistiu de fusão por indução a vácuo, homogenização e forjamento a quente. A composição química do aço (% em peso; balanço é de ferro) é dada na Tab. 1.

TABELA 1 - Composição Química.

Mn	Cr	Al	Cu	Co	Mo	Ni	Ti
0.06	0.034	0.14	0.025	0.5	3.1	17.7	1.53

Para os tratamentos térmicos de envelhecimento foi utilizado forno tipo mufla sem controle de atmosfera, na faixa de 400°C até 600°C, com um tempo de tratamento de 1, 3, 7 e 15 horas com posterior resfriamento em água. A carga utilizada no ensaio de micro-dureza Vickers foi de

1Kgf; os corpos-de-prova foram submetidos ao processo metalográfico de preparação de amostra e as medidas de micro-dureza foram realizadas em um durômetro WOLPERT, em série de 10 medidas, em diversas regiões da amostra, tomando-se uma média que representasse, estatisticamente, o valor desta grandeza. Após este processo os resultados foram convertidos da escala Vichers para escala de dureza Rochwell C.

As condições de análise para a calorimetria exploratória diferencial foram: o uso: método dinâmico, em atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min^{-1}) e razões de aquecimento de $2.5, 5, 10$ e $20^\circ\text{C min}^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da isoterma de endurecimento (Tab.2), foram utilizados para calcular a energia de ativação do processo de envelhecimento com o auxílio da equação de Arrhenius [5,6,7].

$$\ln(t) = Q/RT + \text{constante} \quad (1)$$

TABELA 2 - Resultados ensaios de dureza.

Temperatura(C)	tempo(h)	Dureza(Rc)
400	1	40
400	3	40
400	7	40
400	15	44
450	1	48
450	3	48
450	7	50
450	15	48
480	1	50
480	3	52
480	7	53
480	15	49
550	1	49
550	3	46
550	7	41
550	15	38
600	1	45
600	3	44
600	7	39
600	15	32

A dureza apresentou valor máximo na faixa de temperatura de 480°C durante 7 horas, resultado atribuído a precipitação de intermetálicos, apresentando energia de ativação de $172,65 \text{ kJ mol}^{-1}$, dados estes obtidos pela equação de Arrhenius (Fig. 1).

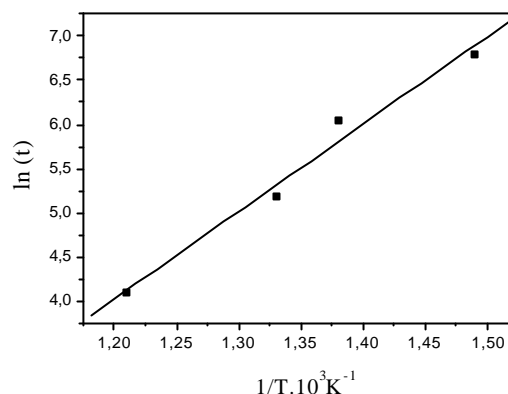


Figura 1 - Cinética de endurecimento estimado pela equação de Arrhenius – energia de ativação para a precipitação.

Foram constatadas duas transformações: uma que ocorre a 460°C atribuída a precipitação de intermetálicos e outra que ocorre a uma temperatura em torno de 555°C , fato este que pode ser relacionado à reversão da austenita e conseqüente dissolução de precipitados endurecedores, como pode ser verificado na literatura [1,3,4] e também pelos resultados de calorimetria exploratória diferencial (Fig. 2).

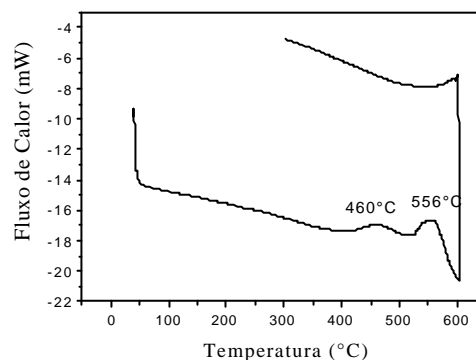


Figura 2 - Curva DSC, método dinâmico, em atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min^{-1}) e razão de aquecimento 5°C min^{-1} .

Na análise dos resultados da calorimetria exploratória diferencial (Fig. 3), verificou-se um desvio quando a razão de aquecimento foi de 20°C . Isso pode ser atribuído à influência da energia liberada no primeiro evento (precipitação de intermetálicos), onde a linha base não foi restabelecida, resultando em uma soma de eventos que prejudicou a obtenção da energia de precipitação.

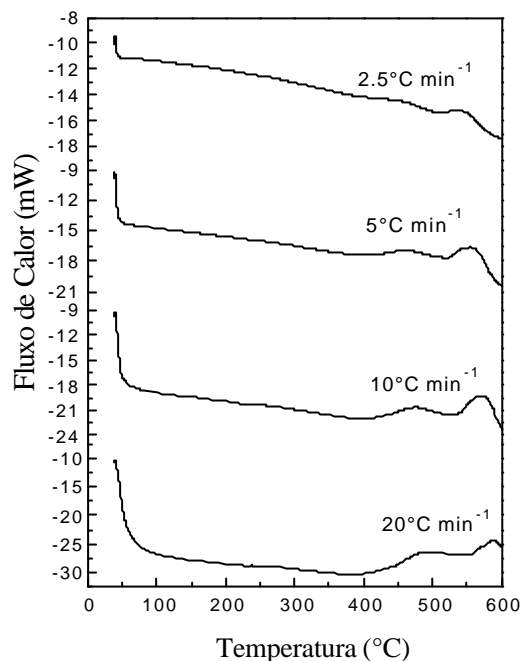


Figura 3 - Curvas DSC, método dinâmico, em atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min^{-1}) e razão de aquecimento 2,5; 5; 10 e $20^\circ\text{C min}^{-1}$.

Para o cálculo dos parâmetros cinéticos da análise das curvas de DSC, utilizou-se o método de Kissinger (Programa DSC DANIELS & BORCHARDT), os valores utilizados nesta análise estão apresentados na Tab. 3.

TABELA 3 - Análise das curvas de DSC.

1000/T (1/K)	K (t) (1/sec)	ln k(t) (1/sec)
1.4505	0.00012	-9.03
1.4297	0.00030	-8.10
1.4096	0.00075	-7.19
1.3900	0.00181	-6.31
1.3709	0.00426	-5.46
1.3524	0.00978	-4.63
1.3343	0.02297	-3.82
1.3168	0.04831	-3.03
1.2996	0.10410	-2.26
1.2830	0.21994	-1.51

Os resultados obtidos na calorimetria exploratória diferencial apresentaram as temperaturas prováveis de precipitação de intermetálicos na temperatura de 460°C e reversão da austenita, com conseqüente dissolução dos precipitados na temperatura de 555°C e um valor de

energia de ativação 164 kJ mol^{-1} , que está próximo aos valores encontrados na literatura [2].

A análise dos difratogramas de raios x constata que esta técnica não pode identificar a presença dos intermetálicos endurecedores que precipitam na faixa de 460°C , por serem ordenados e finamente divididos, porém pode-se verificar que o evento ocorrido à 556°C foi relacionado para a reversão da austenita [4,7,8,9].

As Figuras 4 e 5 apresentam os difratogramas de raios x de duas amostras tratadas a temperaturas de sub-envelhecimento e super-envelhecimento onde o evento da reversão da austenita foi verificado.

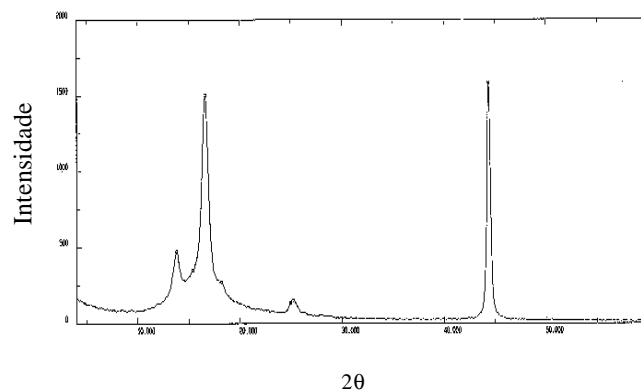


Figura 4 - Difratograma de raios x Amostra Solubilizada.

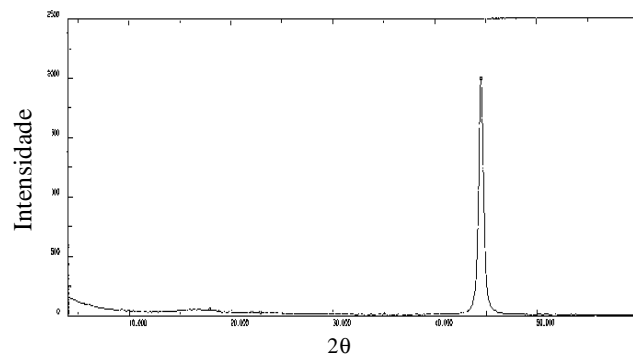


Figura 5 - Difratogramas de raios x – envelhecimento à 550°C

CONCLUSÕES

✓ A análise dos dados da energia de ativação da precipitação pelo método da isoterma de endurecimento revelou uma energia de ativação da ordem de $172,65 \text{ kJ mol}^{-1}$, que pode ser atribuído a dureza alcançada pelo tratamento térmico na temperatura de 480°C .

✓ Os resultados obtidos na calorimetria exploratória diferencial apresentam (Fig.1) as temperaturas prováveis de precipitação de intermetálicos na temperatura de 460°C e reversão da austenita, com conseqüente dissolução dos precipitados na temperatura de 555°C .

✓ A análise exploratória diferencial também apresenta o valor de energia de ativação 164 kJ mol^{-1} , que está próximo aos valores encontrados na literatura [6].

✓ As análise dos difratogramas de raios x, se mostrou eficiente apenas para a determinação da mudança de fase de martensita para austenita, indicando assim a necessidade de escolha de um método mais sensível para a observação da precipitação de intermetálicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDRADE, A.H.P.; PADIAL, A.G.F.; Aspectos da metalurgia física de um aço maraging sem cobalto, *Metalurgia & Materiais - ABM*, vol. 49 (420), 1993.
2. GIAMPERLE, A.; GEMPERLO, V.A.; J. SHA, W.; SMITH, G.D.; Aging behavior of Cobalt Free Chromium Containing Maraging Steels. *Materials Science and Technology*, vol.8, 546-554, 1992.
3. ROBINO, C.V.; HOCHANADEL, P.W.; EDWARDS, G.R.; CIESLAK, M. J.; Isothermal Aging kinetics- *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 25 (4), 697-704, 1994.
4. SINHA, P.P.; SIVAKUMAR, D.; BABU, N.S.; THARIAN, K.T.; NATARAJAN, A.; Austenite Reversion in 18 Ni Co-Free Maraging Steel- *Steel Research*, vol. 66 (11), 490-494, 1995.
5. VISWANATHAN, U.K.; DEY, G. K.; ASUNDI, M.K.; Precipitation Hardening in 350-grade Maraging Steels - *Metallurgical Transactions A*, vol. 24 (11), 2429-2442, 1993.
6. WILSON, E.A.; Quantification of early stages of age hardening in Fe-12Ni-6Mn maraging type alloy, *Materials Science and Technology*, vol. 14, 277-282, 1998.
7. TOKUNAGA, Y.; MORISHIGUE, M.; The Aging Reactions of the Evolution Peak at 470 C by Calorimetric Analysis in 18%Ni Maraging Steel, *J. Japan Institute of Metals*, vol. 43(9), 834-840, 1979.
8. TAKAKI, S.; SUJITA, Y.; TOKUNAGA, Y.; Calorimetric Analysis of Aging Reaction in 18% Ni Maraging Steels. *J. Japan Institute of Metals*, vol. 44 (6), 696-703, 1980.
9. TAKAKI, S.; TOKUNAGA, Y.; Calorimetric Analysis of Aging Reaction in Ni Maraging Steels, *J. Japan Institute of Metals*, vol. 45 (10), 1101-1106, 1981.

ABSTRACT

The phase transformations and the aging process in a cobalt free maraging steel were investigated in this work more specifically, the material was solutionized in a fully austenitic region (> 800°C), quenched to produce a fully martensitic matrix and subsequently aged in an intermediate temperature range (400°C - 600°C) to get precipitation hardening, where an activation energy to intermetallic compounds precipitation can be determined and also the austenitic reversion temperature.