

ALGUNS ASPECTOS DA METALURGIA FÍSICA DE UM AÇO MARAGING S/CO

Arnaldo H Paes de Andrade (1)

Armando G Fernandes Padua (2)

RESUMO

Uma corrida experimental de um aço do tipo maraging sem cobalto como um dos principais elementos de liga, foi investigada com relação a transformações de fase ocorrendo devido a dois tipos de tratamentos térmicos: Solubilização e envelhecimento.

A faixa de temperatura utilizada para o envelhecimento foi de 450 a 600 C. Neste intervalo ocorreriam algumas mudanças na microestrutura: precipitação de partículas finas de Ni_3Ti , coalescimento de precipitados mais grosseiros e transformação martensita-austenita (reverso).

As propriedades mecânicas e de fratura (dureza Rockwell e impacto Charpy) são influenciadas por essas mudanças. Neste trabalho são apresentados resultados sobre tais observações.

(1) Doutor em Metalurgia; Mestre em Ciências; Físico; Pesquisador do IPEN-CNEN/SP; Membro da ABM.

(2) Engenheiro Metalúrgico; Mestrando do Programa de Pós-Graduação IPEN-USP.

1-INTRODUÇÃO

Some Aspects of the Physical Metallurgy of a Co-free Maraging Steel.

Abstract

An experimental batch of a Co-free Maraging Steel was investigated with relation to the phase transformations occurring due to two types of heat treatments: Solubilization and Aging. The temperature range for the aging treatment was 450 to 600C. In this range some changes occurred in the microstructure: precipitation of fine particles of Ni₃Ti, coalescence of larger precipitates and the transformation martensite-austenite (reversion). The mechanical and fracture properties (Rockwell Hardness and Impact Charpy) are influenced by these changes. This work presents some results about these observations.

Aços "maraging" compreendem uma classe especial de aços de alta resistência que diferem dos aços convencionais pois são endurecidos por uma reação metalúrgica que não envolve o carbono. Em lugar do endurecimento por carbono, estes aços são endurecidos pela precipitação de compostos intermetálicos em temperaturas em torno de 480°C. O termo "maraging" é derivado de "martensite age hardening" e significa o endurecimento por envelhecimento de uma matriz martensítica de baixo carbono (1).

Em contraste com os aços convencionais de alta resistência, os aços maraging possuem certas características diferentes, tais como alterações dimensionais pequenas durante o envelhecimento, boa soldabilidade e boas combinações de resistência e tenacidade, fazendo com que os aços maraging se tornem mais atraentes para muitas aplicações.

A análise do diagrama de transformação Fe-Ni metaestável (fig.1) permite compreender os princípios metalúrgicos em que os aços maraging se baseiam.

Os aços maraging comerciais são projetados para fornecer níveis específicos de limite de escoamento de 1030 a 2420 MPa (150 a 350Ksi). Alguns aços maraging experimentais apresentam limites de escoamento da ordem de 3450 MPa (500Ksi). Esses aços normalmente tem altos teores de níquel, cobalto e molibdênio, e baixos teores de carbono. Na realidade o carbono é considerado uma impureza nestes aços, e comercialmente é mantido em níveis tão baixos quanto possível para minimizar a formação de carbonitratos de titânio Ti(C,N), que pode diminuir a resistência, ductilidade e a tenacidade do material. Outras variedades dos aços maraging tem sido desenvolvidas para aplicações especiais.(1)

Os aços maraging com 18%Ni contendo cobalto foram desenvolvidos pela International Nickel Company (INCO) durante o início dos anos 60. Quatro níveis de limite de resistência a tração foram fabricados, isto é, 200, 250, 300 e 350Ksi, cada nível diferindo principalmente nos teores dos elementos titânio e cobalto. Esses aços, especialmente os níveis 250 e 300Ksi, tem sido utilizado em grande escala, sua produção sendo direcionada para usinagem, ferramentaria e aplicações aerospaciais.

O desenvolvimento de uma família de aços maraging sem cobalto foi motivado por uma grande queda na disponibilidade do cobalto e um violento aumento no preço do mesmo nos finais dos anos 70 (2).

Naquele período o cobalto era um elemento crítico e estratégico para os Estados Unidos, tornando-se necessário diminuir a dependência deste elemento para com os países exportadores, e então alterações na liga foram investigadas. Em 1980 a INCO desenvolveu uma versão sem cobalto do aço maraging 18%Ni (3). A partir de estudos conjuntos com a Teledyne Vasco desenvolveu-se uma nova liga denominada de Vascomax T-250. A diferença básica entre o aço maraging existente, ou seja, o 18%Ni (250) e o Vascomax T-250 é que a este último não apresenta o elemento cobalto, portanto possui mais titânio e menos molibdênio; o aço 18%Ni(250) apresenta o elemento cobalto, um baixo teor de titânio e teores mais altos de molibdênio (3).

Tanto o aço maraging 18%Ni(250) como o Vascomax T-250 são endurecidos pela precipitação de compostos intermetálicos, tais como: Ni₃Mo e Ni₃Ti.

As precipitações endurecedoras são obtidas pelo tratamento térmico de envelhecimento na estrutura martensítica. Um dos maiores agentes endurecedores é o Ti. O titânio é no momento o mais usado em um grande número de aços maraging para se obter o endurecimento e consequentemente o aumento da resistência devido a precipitação do Ni₃Ti.

O objetivo deste trabalho é o de investigar alguns aspectos de metalurgia física e mecânica de um aço maraging sem cobalto, fabricado, sob encomenda, em escala de laboratório. Os resultados são comparados com dados da literatura sobre o aço Vascomax T-250.

2-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O material investigado neste trabalho foi obtido de uma corrida experimental de aço maraging sem cobalto, elaborado sob encomenda, em um forno de indução a vácuo de laboratório, com capacidade para lingotes de 7 quilos; a composição química desta corrida é mostrada na tabela I com a do Vascomax T-250 juntamente. O lingote foi transformado por forjamento a quente em uma barra de seção quadrada de 24mm de lado.

Desta barra cortou-se amostras em formas de pequenos cubos para os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento com posterior análises por metalografia óptica e eletrônica. Também foi retirado material para preparação dos corpos de prova reduzidos (5x10x7,5)mm de ensaios de impacto Charpy segundo a norma ASTM E23. Os ensaios foram efetuados num pendulo de impacto Woipert 150-300J.

Tanto as amostras em formas de cubo para análise metalográfica e ensaios de dureza como os corpos de prova para ensaio de impacto Charpy, passaram pelos seguintes tratamentos térmicos: solubilização a 820°C por 1 hora com resfriamento em água, seguido por envelhecimento em tempos variados (1 a 15 horas) na faixa de temperatura de 450 - 600°C.

Em cada etapa, foram feitas medidas de dureza Rockwell "C" nas diferentes condições (Bruta de Forjamento (como recebida), Solubilizada, Envelhecida e Superenvelhecida). Os ensaios de dureza Rockwell "C" foram realizados em um Durômetro Woipert.

Algumas amostras ensaiadas sob impacto Charpy observou-se a superfície de fratura algumas com o auxílio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Microscópio Philips XL-50 acoplado com EDAX.

Utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) para se verificar a ocorrência de precipitação, a reversão da austenita e a subestrutura de discordâncias do material.

As amostras para observações no MET foram afinadas mecanicamente antes de serem polidas eletroliticamente em uma solução de 90% de metanol e 10% de ácido perclórico. As observações por MET foram efetuadas em um equipamento JEM 200C, e a voltagem utilizada para observação foi de 200kV.

Medidas por difração de Raios-X foram feitas nas amostras tratadas termicamente. A finalidade da utilização desta técnica foi de determinar o volume percentual da austenita revertida. O equipamento usado foi um difratômetro de Raios-X marca Rigaku.

Com o auxílio dos analisadores de imagens Minimop (da Kunbron), e Quantimet (da Cambridge) calculou-se o tamanho de grão de algumas amostras tratadas termicamente.

3-RESULTADOS

Os resultados de dureza das amostras tratadas termicamente estão registrados na Tabela II (a) e os resultados da literatura para o aço VascoMax T-250 estão registrados na Tabela II (b). Observa-se nestas duas tabelas que os aços maraging com 18%Ni aquecidos na faixa de temperatura de 450 a 550°C apresentam os maiores valores de dureza, sendo que a 480°C a liga objeto do presente trabalho, para tempos de envelhecimento entre 7 a 15 horas apresenta o pico de dureza mais elevado, comportamento este semelhante ao do aço VascoMax T-250 (3). Este pico de dureza está associado a uma dispersão mais fina de precipitados de Ni₃Ti nos contornos das rípas de martensita e nas discordâncias.

A fig.2 mostra a microestrutura no estado bruto de forjamento, (reagente Nitel 10X). Essa amostra tem dureza de 31 Rc. A fig.3 mostra a microestrutura de uma amostra envelhecida a 480°C por 15 horas; (reagente Nitel 10X). Nesta amostra fica evidenciado as presenças dos pacotes de martensita, e de contornos dos grãos da austenita primária.

Na fig.4 pode se observar uma área onde se nota a ocorrência da reversão da austenita! Esta amostra foi superenvelhecida na temperatura de 600°C por 7 horas.

Com auxílio do Minimop e Quantimet, calculou-se o tamanho de grão de algumas amostras. Os valores obtidos estão registrados na Tabela VI. O tamanho médio do grão do material tratado está em torno de 7,29 µm.

Os gráficos dos valores de dureza Rockwell "C" em função do tempo para cada temperatura de tratamento está mostrado nas figs.5 (a-b), onde se compara os resultados deste trabalho com os resultados da literatura (3). Com o auxílio das tabelas II (a-b), observa-se que além do pico de dureza na faixa de 7 a 15 horas na temperatura de envelhecimento de 480°C, ocorre uma queda acentuada na dureza após 7 horas de tratamento térmico a 600°C, sendo mais pronunciada para tempos de 15 horas.

Os resultados dos ensaios de Impacto Charpy em corpos de prova reduzidos feitos à temperatura ambiente estão apresentados na Tabela III (a) e os do aço VascoMax T-250 na Tabela III (b).(3)

Analisando esses resultados observa-se que o aumento da temperatura provoca um aumento na energia de impacto Charpy. A energia absorvida no ensaio de impacto, foi maior nos corpos de prova solubilizados seguida dos corpos de prova que foram tratados na temperatura de superenvelhecimento, ou seja, 600°C para tempos de 1 a 15 horas. Observa-se com auxílio das tabelas III (a-b) e das figs. 5 (a-b) que a temperatura de 480°C, onde se conseguiu a maior dureza, se obtém a menor energia absorvida no ensaio de Impacto Charpy. As figs.10 (a-b) apresentam em formas de gráficos os resultados de energia absorvida em Impacto Charpy para o material objeto deste trabalho e para o VascoMax T-250, respectivamente.

Uma observação visual dos corpos de prova ensaiados por Impacto Charpy, indicam a ocorrência de fratura dúctil, (superfície de fratura tipo "dimple"), o que foi confirmado através da análise no microscópio eletrônico de varredura! a fig. 9 mostra uma foto de uma superfície de fratura de um corpo de prova Charpy tratado a 480°C por 15 horas.

Todas amostras analisadas, nas condições solubilizadas, envelhecida e superenvelhecida, ensaiadas à temperatura ambiente, apresentam superfície de fratura dúctil, com aspectos de "dimple". Com auxílio da técnica EDAX constatou-se a presença de alguns precipitados de carbonitratos de titânio.

No microscópio eletrônico de transmissão analisou-se as amostras, na condição envelhecida e superenvelhecida (4). Em uma amostra envelhecida a 480°C por 15 horas pode-se observar, na fig.6 (a), um contorno de grão da austenita primária. Na mesma temperatura e tempo de envelhecimento pode-se observar uma precipitação fina presente, fig.6 (b).

A porcentagem volumétrica de austenita foi medida com auxílio da difração de Raio-X, motivado pela observação da dureza na Tabela II(a). O resultado é apresentado na Tabela IV.

Na temperatura de 600°C para um tempo de envelhecimento de 15 horas, onde se tem a menor dureza, mostra-se uma precipitação no interior do grão, fig.7. Nas figs.8 (a-b) pode-se observar a reversão da austenita, cuja fração revertida está em torno de 28%, conforme mostra a Tabela IV.

Ao se processar os aços maraging, utiliza-se a fusão por indução a vácuo (V.I.M) e refugo a arco sob vácuo, com a finalidade de reduzir os teores de C, S, O e N no material processado a fim de minimizar a incidência de inclusões e/ou precipitados grosseiros do tipo $M(C,N,S,O)$.

O aço maraging VascoMax T-250 foi desenvolvido com as mesmas propriedades mecânicas que o aço maraging 18%Ni(250) (tabela V) a diferença básica entre eles é que o T-250 não apresenta o elemento cobalto, contém mais titânio e menos molibdênio. A presença do cobalto 18%Ni(250) diminui a solubilidade do molibdênio na matriz, induzindo a formação do precipitado Ni_3Mo (efeito sinérgico). Na ausência do cobalto, o principal precipitado endurecedor é o Ni_3Ti (fig. 6b).

A finalidade do tratamento térmico de solubilização é eliminar os possíveis efeitos de segregação durante a conformação mecânica anterior e homogeneizar a distribuição de elementos de liga na microestrutura, de modo que, após o resfriamento da temperatura de austenitização até a temperatura ambiente, se obtenha uma estrutura totalmente martensítica, e no envelhecimento se possa obter o endurecimento causado pela precipitação de compostos intermetálicos nos contornos das ripas da martensita, e nas discordâncias.

Da tabela II (a), nota-se que a dureza tende a diminuir quanto mais elevada for a temperatura e mais longo o tempo de tratamento térmico, isto indica que se atingiu a temperatura de superenvelhecimento, fazendo com que ocorra a reversão da martensita para austenita, e o coalescimento dos precipitados endurecedores; portanto diminuindo a dureza do material. Os resultados de difração de Raio-X apresentados na tabela IV, assim como as figs. 8 (a-b) evidenciando a presença de austenita revertida, confirmam esta observação.

A decomposição do Ni_3Mo para Fe_2Mo liberará o elemento níquel, enfriando a matriz com o mesmo, isto tem sido sugerido como uma das causas para formação da austenita revertida.

Não foi possível levantar na literatura, resultados para o regime de superenvelhecimento no aço VascoMax T-250.

Os resultados de impacto Charpy deste trabalho utilizaram corpos de prova reduzido (55x10x7,5)mm, (tabela III(a)), já os resultados da literatura para o aço VascoMax T-250 utilizaram corpos de prova padrão (55x10x10)mm, (tabela III-b) observa-se uma diferença na energia absorvida entre estes dois aços. A energia absorvida no aço VascoMax T-250 é levemente superior ao deste trabalho.

O tamanho médio de grão do material deste trabalho (tabela VI), é 7,29 μm , o aço VascoMax T-250 apresentou um tamanho de grão de 22 μm (3), portanto o aço VascoMax T-250 deveria ser mais tenaz e menos resistente, porém ao se analisar as tabelas II (a-b) nota-se que a dureza é idêntica em ambos os aços, evidenciando, portanto, a mesma resistência mecânica. Este fato está sendo analisado.

5-CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho são para um aço maraging sem cobalto, e estão relacionados a tratamentos térmicos, medida de dureza, energia de impacto Charpy, micrografia óptica eletrônica de transmissão, difração de Raio-X e análise de fratura com auxílio do microscópio eletrônico de varredura.

As conclusões sobre os dados apresentados são:

- O máximo da dureza é atingido a 480°C para tempos entre 7 e 15 horas, e este pico de dureza está associado a uma dispersão fina de precipitados de Ni_3Ti .
- A energia absorvida no ensaio de impacto aumenta em função da temperatura, na faixa de 480°C a 820°C; Os resultados mostram este aço, tanto na condição solubilizada como na envelhecida apresenta um comportamento dúctil.
- Para temperaturas a partir de 600°C e tempos longos, na faixa de 7 a 15 horas, ocorre uma queda acentuada na dureza, e consequentemente a reversão da austenita.
- O tamanho de grão médio obtido neste aço foi de 7,29 μm , para os diversos tratamentos térmicos de envelhecimento.
- A energia absorvida no impacto Charpy atingiu um máximo de 2,38 J/mm^2 a 820°C em uma hora, e um mínimo de 0,26 J/mm^2 a 480°C em 3 horas.

f) Obteve-se a maior porcentagem de austenita revertida na temperatura de 600°C por 15 horas, que foi de 28,1%

BIBLIOGRAFIA

- (1) S.FLOREEN
"Maraging Steels"
ASM - Metals Handbook - 9th Ed. Vol.01j pp. 445-452
ASM Metals Park Ohio (1988)
- (2) R.F.DECKER e S.FLOREEN
"Maraging Steels - The First 30 years"
Maraging Steels: Recent Developments and Applications
pp.: 01-38 Edited by Richard K. Wilson
The Minerals, Metals & Materials Society, 1988
- (3) C.F. HICKEY, Jr and T.S. THOMAS
"Mechanical Property Characterization of Vascomax T-250"
Maraging Steels: Recent Developments and Applications
pp.: 73-91 Edited by Richard K. Wilson
The Minerals, Metals & Materials Society, 1988
- (4) ANDRADE, A.H.P. e PADIAL, A.G.F. e MONTAGNA, L.S. e MONTEIRO, W.A.
Estudos dos Mecanismos de Endurecimento de um aço Maraging sem cobalto. - Anais do 3º Congresso Geral de Energia Nuclear (1990) pp: 122-132 (Rio de Janeiro)
- (5) MONTEIRO, W.A. e PAES, DE ANDRADE, A.H.
Investigação da Austenita revertida em Aço Martensítico de Alta Resistência. Anais do Congresso Anual da ABM, Salvador, BA (1987).
- (6) ORSINI, M.B.
Efeitos de um Tratamento Térmico de Homogeneização na Microestrutura e Resistência ao Impacto do Aço Forjado "Maraging" - 182NI Grau 1900MPa e Dissertação de Mestrado 1987 (EPUSP).

Tabela I (1) - Composição química do Maraging Experimental e do Vascomax T-250.

Liga	Fe	C	Mn	P	S	Co	Cr	Mo	Ni	Cu	Ti
IPEN Base	0,005	0,04	0,004	0,005	0,500	0,034	8,1	17,70	0,028	1,99	
T250 Base	0,008	0,08	0,005	0,001	0,001	-	8,0	18,20	0,020	1,80	

Tabela II(a) - Efeito do tratamento térmico sobre a dureza do aço maraging s/Co (IPEN).

Temperatura de env. (°C)	Tempo de env. (hrs)	Dureza (Hrc)
480	1	44
480	3	46
480	7	50
480	15	48
480	1	48
480	3	50
480	7	51
480	15	51
550	1	50
550	3	50
550	7	49
550	15	48
600	1	46
600	3	46
600	7	40
600	15	38

Tabela II (b) - Efeito do tratamento térmico sobre a dureza da amostra Vascomax T-250.

Temperatura de env. (°C)	Tempo de env. (hrs)	Dureza (Hrc)
484	3	49,4
484	4	49,8
484	6	50,8
482	3	51,8
482	4	51,7
482	6	51,4
510	3	50,8
510	4	50,8
510	6	50,8

Tabela III(a) - Efeito do tratamento térmico sobre a energia de impacto Charpy V (IPEN).

Amostra	Dureza-(Hrc)	Energia Abs. -"J"	Energia Abs. -J/mm ²
400°C-I	89	60	0,234
7hs			
400°C-II	88	51	0,785
15hs			
480°C-III	81	29	0,481
7hs			
480°C-IV	81	20	0,508
15hs			
820°C-V	28	143	2,882
1h-sol.			
480°C-VI	80	18	0,500
7hs			
400°C-VII	89	47	0,783
7hs			
480°C-VIII	49	18	0,500
1h			
480°C-IX	80	15	0,267
2hs			
580°C-X	49,5	18	0,500
1h			
550°C-XI	48,5	22	0,388
2hs			
550°C-XII	48	28	0,467
7hs			
400°C-XIII	45,5	25	0,600
1h			
400°C-XIV	44,5	41	0,488
2hs			
820°C-XV	28,5	108	1,750
1h-sol.			

Tabela III (b) - Efeito do tratamento térmico sobre a energia de impacto Charpy V (Vasconex T-250).

Amostra	Dureza-Hrc	Energia Abs. -"J"	Energia Abs. -J/mm ²
480°C	49,4	27	0,338 - 0,355
2hs			
480°C	49,8	22	0,400 - 0,50
4hs			
480°C	50,8	20	0,368 - 0,347
2hs			
480°C	51,3	30	0,375 - 0,377
2hs			
480°C	51,7	21	0,388 - 0,377
4hs			
480°C	51,4	29	0,368 - 0,361
2hs			
510°C	50,8	27	0,448 - 0,45
2hs			
510°C	50,5	39	0,488 - 0,48
4hs			
510°C	50,8	28	0,475 - 0,475
2hs			

Tabela IV - Porcentagem volumétrica da Austenita Revertida.

Tempo T°C	2hs	7hs	15hs
480	-	9,807%	8,182%
550	-	27,000%	28,142%
600	4,811%		

Treatamentos Térmicos de Envelhecimento Maraging sem Cobalto

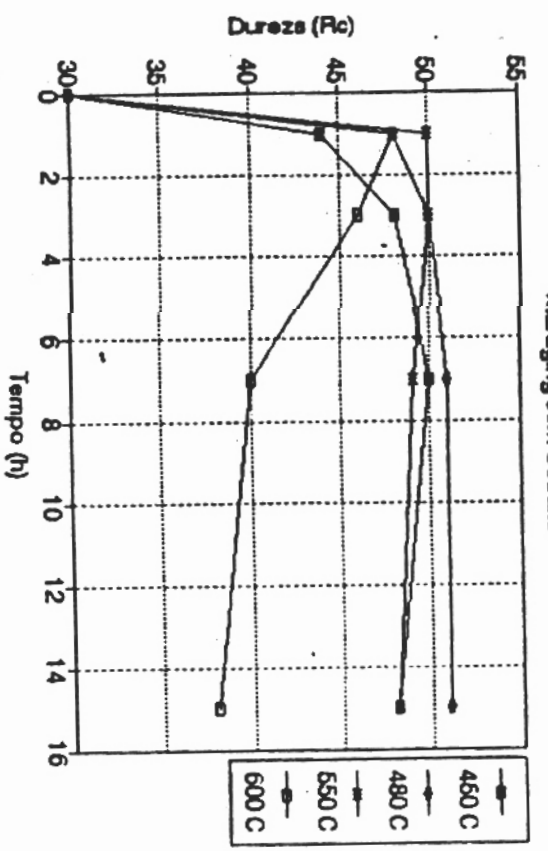


Fig. 5a - Dureza rockwell "C" em função do tempo



Fig. 3 - Micrografia óptica do aço Maraging sem cobalto no estado envelhecido a 480°C por 16 horas. Pacotes de martensita e contornos dos grãos (x1600)

Treatamentos Térmicos de Envelhecimento Maraging T-250 (Hickey & Thomas)

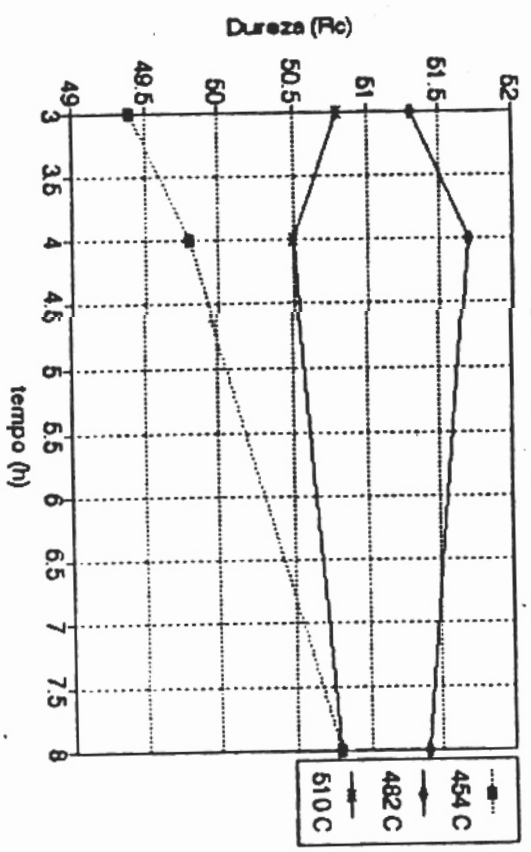


Fig. 5b - Dureza Rockwell "C" em função do tempo



Fig. 4 - Micrografia óptica do aço Maraging sem cobalto no estado de superenvelhecimento a 600°C por 7 horas. Reverso da Austenita (x1600) (52mm comprimento) em 03mm de diâmetro

Tabela V (a-b) - Efeitos dos tratamentos térmicos sobre as propriedades de tração.

(a) extraída da referência (3)

Temp. de Env. °C	Tempo de Env. (hrs)	Lim. de Esc. 0,2% - Kal	Limite de Esc. Res. Kal	Limite de Along. N	Along. N	Redução de Área N
454	2	230	240	240	7,0	81,8
454	2	240	240	235	9,0	45,0
482	2	248	248	237	11,2	48,1
482	4	244	244	237	11,0	42,2
482	8	247	247	238	11,0	48,0
510	2	250	250	231	11,0	44,0

(b) extraída da referência (6)

Temp. de Env. °C	Tempo de Env. (hrs)	Lim. de Esc. 0,2% - Kal	Limite de Esc. Res. Kal	Limite de Along. N	Red. de Área N	Temp. sol (h) °C
-	-	110	147	10	7,0	820
480	2	253	257	8	47,0	820

Tabela VI - Tamanho de grão (µm) (Maraging-IPEN)

Temp. °C	Tempo Ma	1	2	7	18
480	-	-	7,0 ±1,0	-	8,0 ±1,0
550	7,0 h	7,0 ±1,0	8,0 ±1,0	4,0 ±0,0	7,0 ±2,0
600	-	-	4,0 ±1,0	8,0 ±2,00	9,0 ±1,0

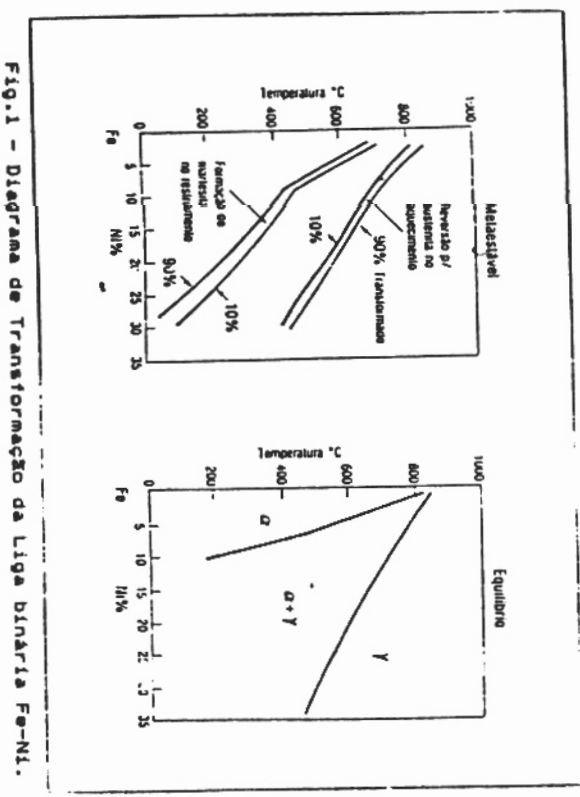




Fig.6(a) - Micrografia Eletrônica de Transmissão do Mar s/Co no estado envelhecido, 400°C - 15 horas. (Imagem em campo claro)



Fig.6 (b) - Micrografia Eletrônica de Transmissão do Mar s/Co no estado envelhecido, 400°C - 15 horas. Precipitação fina presente (Imagem em campo escuro)



Fig.7 - Micrografia Eletrônica de Transmissão do Mar s/Co no estado envelhecido, 600°C - 15 horas. Precipitação intensa no interior de um grão (Imagem em campo claro)

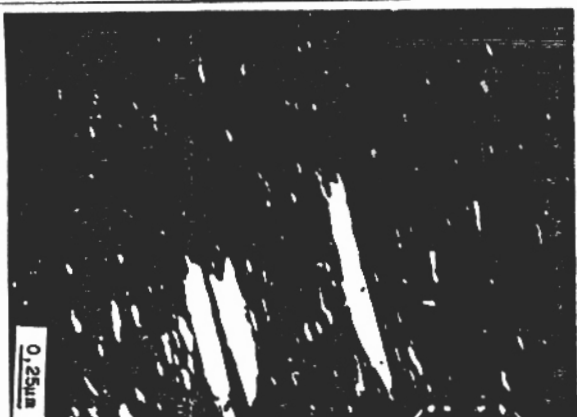
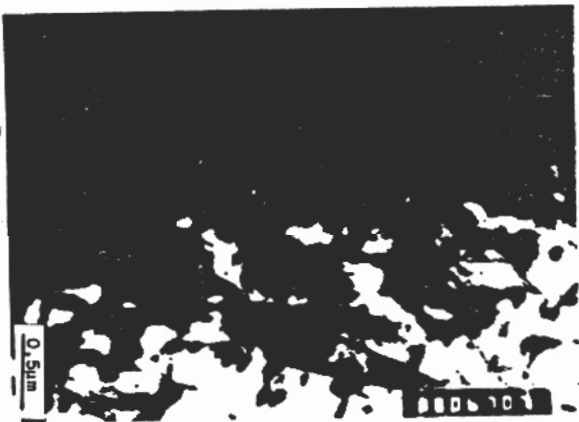


Fig.8 (a-b) Micrografias Eletrônicas de Transmissão do Mar s/Co envelhecido a 600°C - 15 horas. Evidência da austenita revertida: a) Imagem em campo claro; b) Imagem em campo escuro.



Fig. 9 - Foto de uma superfície de fratura no estado envelhecido a 480°C - 15 horas. Presença de "dimples" e carbonitreto de titânio. (x2000)

ENSAIO DE IMPACTO CHARPY
CP REDUZIDO (55x10x7,5)

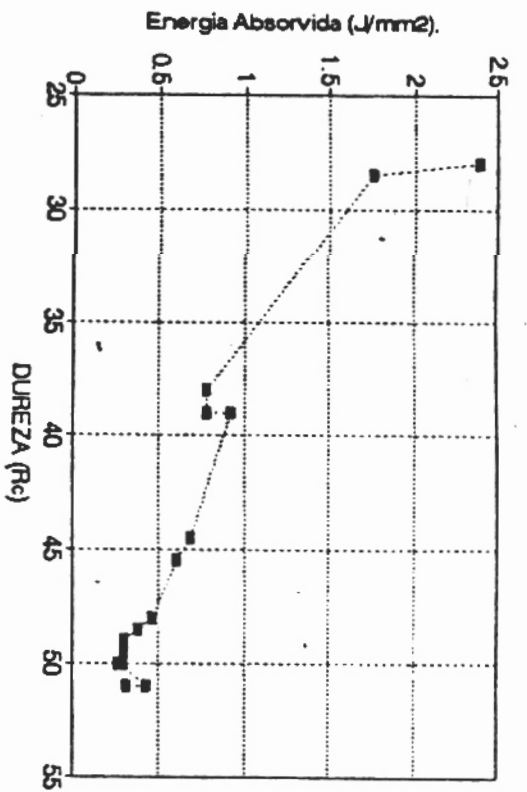


Fig. 10a - Energia de impacto Charpy em função da dureza

ENSAIO DE IMPACTO CHARPY
CP PADRAO (Hickey & Thomas)

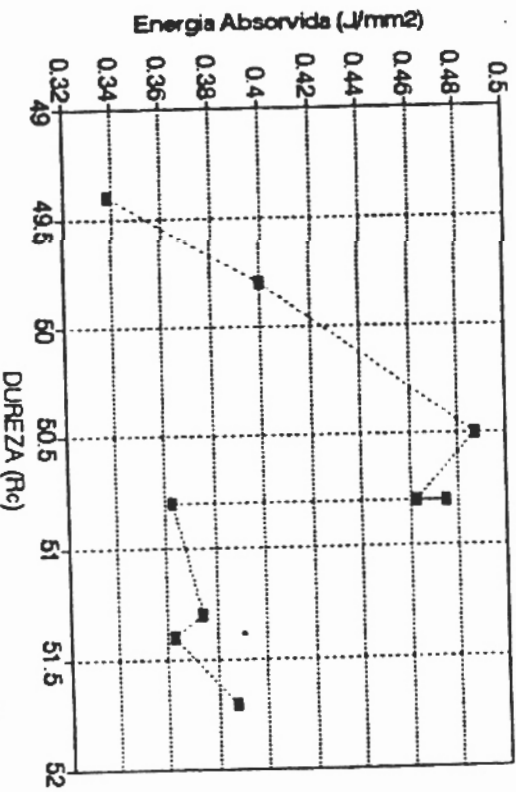


Fig. 10b - Energia de impacto Charpy em função da dureza