



ESTUDOS DOS MECANISMOS DE ENDURECIMENTO DE UM
AÇO MARAGING SEM COBALTO

Arnaldo H.P. de ANDRADE
Armando G.F. PADIAL
Lea Sarita MONTAGNA
Waldemar Alfredo MONTEIRO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - BRASIL

SUMÁRIO

O presente trabalho tem como objetivo investigar as propriedades mecânicas e mudanças microestruturais advindas de tratamentos térmicos realizados em um aço maraging que não apresenta o cobalto como um dos elementos de liga principais. Foram realizados tratamentos de solubilização a 820°C por 1 hora e tratamentos de envelhecimento na faixa de 450°C a 600°C por tempos variados.

Notou-se a ocorrência de um pico na dureza na temperatura de 480°C para tempos da ordem de algumas horas (em torno de 10 horas).

Em temperaturas superiores a dureza decresce indicando a ocorrência da reversão à austenita e/ou coalescimento dos precipitados endurecedores. Isto é evidenciado por microscopia eletrônica de transmissão.

ABSTRACT

The goal of this work is to investigate the mechanical behavior and microstructural changes due to thermal treatments done in a maraging steel without cobalt as a main alloying addition. Solubilization heat treatment were done at 820°C for a 1 hour e ageing heat treatments were done in the 450°C-600°C temperature range for different times.

A peak in hardness was observed at 480°C for times of several hours of treatment (about 10 hours).

A higher temperatures the hardness decreases evidencing the occurrence of reversion to austenite and/or coalescence of the hardening precipitates. This is documented by transmission electron microscopy.

I. INTRODUÇÃO

Os aços maraging com 18% de níquel apresentam uma boa combinação de resistência e tenacidade, uma boa soldabilidade e sofrem uma distorção mínima no tratamento térmico de endurecimento (1).

Pesquisas recentes em escala mundial tem levado ao desenvolvimento de novos aços desta família com propriedades ainda melhores que as originalmente descobertas (2).

Inovações na composição química, no refino do metal líquido, no trabalho a quente e a frio e nos tratamentos térmicos tem contribuído com avanços muito significativos para este desenvolvimento. Os objetivos do refino são de reduzir os teores de carbono, enxofre, oxigênio e nitrogênio a níveis os mais baixos possíveis, minimizando então a incidência de partículas de $M(C,S,O,N)$ na forma de grandes inclusões insolúveis ou como filmes precipitados nos contornos austeníticos primários (3).

Se os aços maraging apresentam esta combinação desejada de resistência mecânica e tenacidade por que então não são utilizados mais amplamente? A razão é o seu custo elevado; contendo elementos como o Ni, Co e Mo, a liga torna-se dispendiosa. Adicione-se a isto, o custo do processamento a vácuo (fusão e refino) necessário para a obtenção das boas propriedades.

Um progresso significativo tem sido feito no desenvolvimento de aços maraging não contendo cobalto, resultado da escassez de cobalto na década de 80. Os metalurgistas recomendam a utilização de titânio junto com 2 a 3% de Mo para aumentar o endurecimento nos aços maraging sem cobalto. Além disso, as faixas permissíveis para níquel e cromo tem sido estreitamente balanceadas para fornecer uma combinação ótima de resistência e tenacidade. Um mínimo de 17% de Ni+Cr é necessário para uma boa tenacidade (4).

A INCO Ltda, em cooperação com a Teledyne/Vasco, desenvolveu o aço maraging T250 com 18 a 20% de Ni, sem Co ou Cr, que apresenta uma boa tenacidade na faixa de resistência mecânica de 1750 a 1930 MPa. Esta composição favorece a precipitação de partículas finas de Ni_3Ti para aumento da resistência enquanto retém níquel suficiente na matriz para uma boa tenacidade (5).

Este artigo se propõe a investigar as transformações na microestrutura ocorridas durante o envelhecimento de um aço maraging sem cobalto de composição similar ao T250.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Uma corrida experimental de um aço maraging sem Co foi elaborado num forno de indução a vácuo; a análise química do lingote resultante (7 quilos) é mostrada na Tabela 1. O lingote foi transformado por forjamento a quente em uma barra de secção quadrada de 12mm de lado. Desta barra foram retiradas amostras para metalografia óptica e eletrônica e corpos de prova de tamanho reduzido (55x10x7,5) para ensaios de Impacto Charpy-V segundo norma ASTM E23. Este material foi solubilizado a temperatura de 820 C por 1 hora e temperado em água. As amostras e os corpos de prova foram então envelhecidos por tempos variados (de 1 a 15 horas) na faixa de temperatura de 450 a 600 C.

As amostras para microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram afinadas mecânicamente antes de serem polidas eletroliticamente em uma solução de 90% de metanol e 10% de ácido perclórico. Os ensaios de Impacto foram realizados num Pêndulo Charpy marca Wolpert e a microscopia eletrônica foi efetuada num Microscópio JEM 200C do IPEN-CNEN/SP. A voltagem utilizada para observação foi de 200kV. Os ensaios de dureza (Rockwell C) foram realizados em um Durômetro Wolpert.

III. RESULTADOS

A Figura 1 mostra o gráfico dos valores de dureza Rc dos materiais previamente solubilizados submetidos a tratamentos térmicos de envelhecimento na faixa de temperatura de 450 a 600C por tempos variando de 1 a 15 horas. Note-se a ocorrência de um pico de dureza após 7 horas na temperatura de 480C e a ocorrência de uma queda acentuada na dureza com o decorrer do tempo na temperatura de 600C.

A Figura 2 mostra a microestrutura óptica (aumento de 100x) do material como fornecido ou seja bruto de forjamento. A dureza do material como recebido foi de 31 ± 1 Rc.

A Figura 3 apresenta a micrografia eletrônica (MET-10000 x) da subestrutura do material nesta mesma condição. Observe-se uma estrutura de martensita escorregada ("lath martensite") com diferentes colônias dentro de cada grão.

A Figura 4 mostra a micrografia eletrônica (MET-12700x) do material solubilizado a 820C por 1 hora. A dureza do material solubilizado foi de 27 ± 1 Rc.

A Tabela 2 apresenta os valores de dureza Rc dos materiais submetidos aos tratamentos térmicos de endurecimento na faixa de temperatura de 450 a 600C por períodos de 1 a 15 horas.

A Figura 5 apresenta o aspecto geral da subestrutura da liga envelhecida ap pico (7 horas) a 480C e a Figura 6 mostra, presentes nesta condição.

A Figura 7 apresenta um aspecto de um contorno de grão da austenita primária para o material submetido a envelhecimento a 480C por 15 horas e a Figura 8 mostra a distribuição de precipitados finos nestas condições pela técnica do campo escuro.

A Figura 9 apresenta os precipitados presentes na temperatura de 600C no material envelhecido por 15 horas e as Figuras 10.A e 10.B evidenciam a presença de austenita revertida (6), indicadas por setas, pelas técnicas de campo claro e campo escuro respectivamente.

A Figura 11 apresenta os resultados dos ensaios de Impacto Charpy em corpos de prova reduzidos para amostras previamente solubilizadas e então envelhecidas a 480 e 600C por 7 e 15 horas. Notar a elevada tenacidade ao impacto da amostra solubilizada e a queda desta tenacidade com o aumento da dureza das amostras envelhecidas.

IV. DISCUSSÃO

O objetivo primeiro do processamento dos aços maraging é de obter uma estrutura totalmente martensítica conforme mostrada na Figura 4, após o resfriamento até a temperatura ambiente, fato este que é influenciado pela composição da austenita. Elementos de liga com exceção do cobalto abaixam a temperatura de transformação

Ms (início de martensita); então um princípio básico de projeto de ligas é o de assegurar que o conteúdo total de elementos de liga não abaixe a temperatura Ms a níveis inferiores a 150C. Uma estrutura martensítica do tipo escorregada com um limite de escoamento de 700MPa e uma boa ductilidade e tenacidade é formada com um teor de carbono suficientemente baixo (tipicamente o teor máximo de carbono é limitado a 0,03% por esta razão).

Um endurecimento por precipitação é atingido pelo envelhecimento da martensita em uma temperatura em torno dos 480C por algumas horas. O titânio é utilizado frequentemente para promover o endurecimento. A composição do aço em estudo favorece a precipitação de partículas finas de Ni₃Ti conforme evidenciado na Figura 5. Esta precipitação é intensa na temperatura de 480C após 7 horas de recozimento. Isto está em concordância com o pico de dureza mostrado na Figura 1. O material só solubilizado apresenta dureza baixa e uma conseqüente maior energia de absorção ao impacto conforme a mesma figura.

O tamanho médio do grão da austenita primária do material como fornecido é cerca de 5,0µm. Os precipitados finos apresentam dimensões inferiores a 25nm (0,025µm).

A rápida cinética de endurecimento nos aços maraging é atribuída à ausência de um estágio de nucleação marcante e a uma difusão acelerada devido a alta densidade de discordância na matriz conforme mostra a Figura 8. Os precipitados são formados nas discordâncias e contornos de plaquetas de martensita, que produzem uma distribuição relativamente uniforme de pequenas partículas produzindo efetivamente uma boa combinação de resistência e tenacidade.

Tratamentos de envelhecimento mais longos reduzem a resistência devido tanto ao superenvelhecimento (no sentido convencional de coalescimento de partículas) e a reversão da martensita à austenita e ferrita. A Figura 9 mostra que as dimensões dos precipitados na temperatura de 600C após 15 horas de envelhecimento aumentam para cerca de 200nm (0,2µm). Na Figura 10(A,B) para as mesmas condições de temperatura e tempo de recozimento é evidente a presença de austenita revertida (6). As dimensões transversais típicas das plaquetas de autenita situam-se na faixa de 50 a 100nm

(0,05 a 0,1 μ m). Na literatura (5) encontra-se evidências que a nucleação de cristais de austenita é uma primeira etapa na sequência de precipitação do Ni₃Ti. A reversão à austenita é um resultado da segregação de níquel. O Ni₃Ti nucleia-se na austenita. A mesma sequência de precipitação ocorre para nucleação heterogênea em discordâncias e contornos de grão (2).

Com a redução da resistência (e dureza) e com o aumento da ductilidade temos um conseqüente aumento na energia absorvida no ensaio de impacto revelada na Figura 11.

V. CONCLUSÕES

O estudo dos mecanismos de endurecimento de um aço maraging sem cobalto, na faixa de temperatura de 450 a 600C revela que:

1. Um pico de dureza é encontrado em 480C após algumas horas de recozimento (7 horas). Este pico está associado à uma dispersão fina de precipitados (Ni₃Ti) de dimensões inferiores a 25nm. Nesta condição a energia absorvida no impacto é mínima.
2. Para temperatura de envelhecimento de 600C após algumas horas de recozimento (7 horas) os precipitados endurecedores coalescem e seu tamanho médio aumenta para 200nm. Observa-se também a presença de plaquetas finas de austenita revertida (dimensão transversal variando de 50 a 100nm). A presença destes constituinte na microestrutura reduz a dureza do aço e aumenta a sua energia absorvida em ensaio de impacto.

VI. REFERÊNCIAS

- (1) PAES DE ANDRADE, A.H.; FERREIRA, P.I. e MONTEIRO, W.A.
Influência do Tratamento Térmico na Fragilização dos Aços Maraging. I Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 1985.
- (2) DECKER, R.F.
Maraging Steels: Getting Better with Age. Advanced Material & Processes 06:pp45-48 (1988).

- (3) MISRA, R.D.K.; BALASUBRAMANIAN, T.V. e RAMA RAO, P.
AES Analysis of Fracture Toughness Variation with Heat Treatment in a 18Ni (250 grade) Maraging Steel Journal of Materials Science Letters 6:pp125-130 (1987).
- (4) FLOREEN, S.
Cobalt Free Maraging Steels. Patent US4443254 (USA).
Off.Gaz. 17.Apr.1984.
- (5) VANDERWALKER, D.
The Precipitation Sequence of Ni₃Ti in Co-free. Maraging Steels. Metallurgical Transactions A vol. 18A, pp1191-1194 (1987).
- (6) MONTEIRO, W.A. e PAES DE ANDRADE, A.H.
Investigação da Austenita revertida em Aço Martensítico de Alta Resistência. Congresso Anual da ABM, Salvador, BA (1987).

Tabela 1 Composição Química do Mar s/Co (% em peso)	
C	0,005
Si	<0,010
Mn	0,060
P	0,004
S	0,005
Co	0,500
Cr	0,034
Mo	3,100
Ni	17,700
Cu	0,025
Ti	1,530
Al	0,140
O	25ppm
N	25ppm
Fe	base

Tabela 2 Dureza Rc do Material Envelhecido			
Amostra	Temp. (C)	Tempo (h)	Rc
A ₁	450	1	44
A ₂	450	3	48
A ₃	450	7	50
A ₄	450	15	48
B ₁	480	1	48
B ₂	480	3	50
D ₄	480	7	51
F ₂	480	15	51
C ₁	550	1	50
C ₂	550	3	50
C ₃	550	7	49
F ₃	550	15	48
D ₁	600	1	48
D ₂	600	3	46
D ₃	600	7	40
F ₁	600	15	38

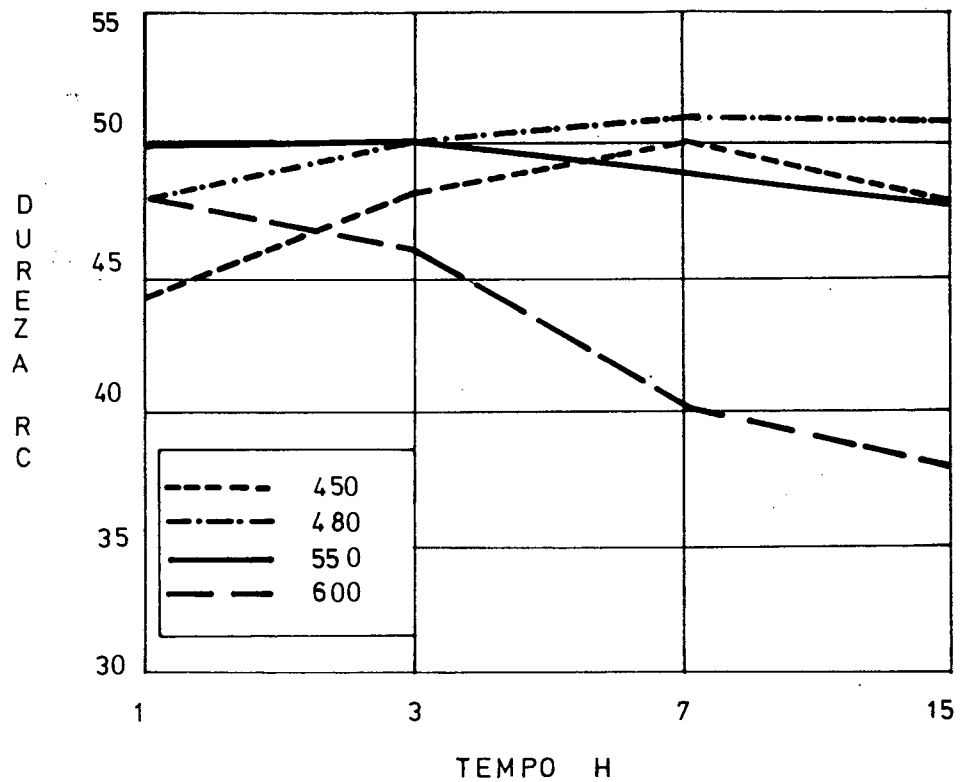


Fig.01 : Gráfico dos Valores de Dureza Rc das amostras de Mar s/ Co após tratamentos térmicos de envelhecimento

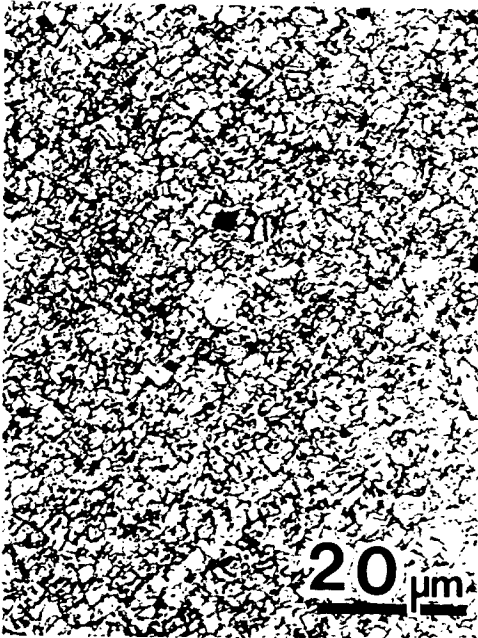


Fig.2 : Micrografia Óptica do Aço Maraging sem Cobalto (Mar s/ Co) no estado bruto de forjamento



Fig.3 : Micrografia Eletrônica (MET) do Mar s/ Co estado bruto de forjamento. Presença de precipitados em contornos de grão (Imagem em campo claro)



Fig.4 : Micrografia Eletrônica (MET) do Mar s/ Co no estado solubilizado. Presença de martensita escorregada (Imagem em campo claro)



Fig.5 : Micrografia Eletrônica (MET) do Mar s/ Co no esta envelhecido (480C/7 horas). Presença de precipitação fina no interior dos grãos (Imagem em campo claro)



Fig.6 : Micrografia Eletrônica (MET) do Mar s/ Co no estado envelhecido (480C/7 horas). Precipitados finos no interior de um grão (Imagem em campo escuro)



Fig.7 : Micrografia Eletrônica (MET) do Mar s/ Co no estado envelhecido (480C/15 horas) (Imagem em campo claro)



Fig.8 : Micrografia Eletrônica (MET) do Mar s/ Co no estado envelhecido (480C/15 horas). Precipitação fina presente (Imagem em campo escuro).



Fig.9 : Micrografia Eletrônica do Mar s/ Co no estado envelhecido (600C/15 horas). Precipitação Intensa no Interior de um grão (Imagem em campo claro)

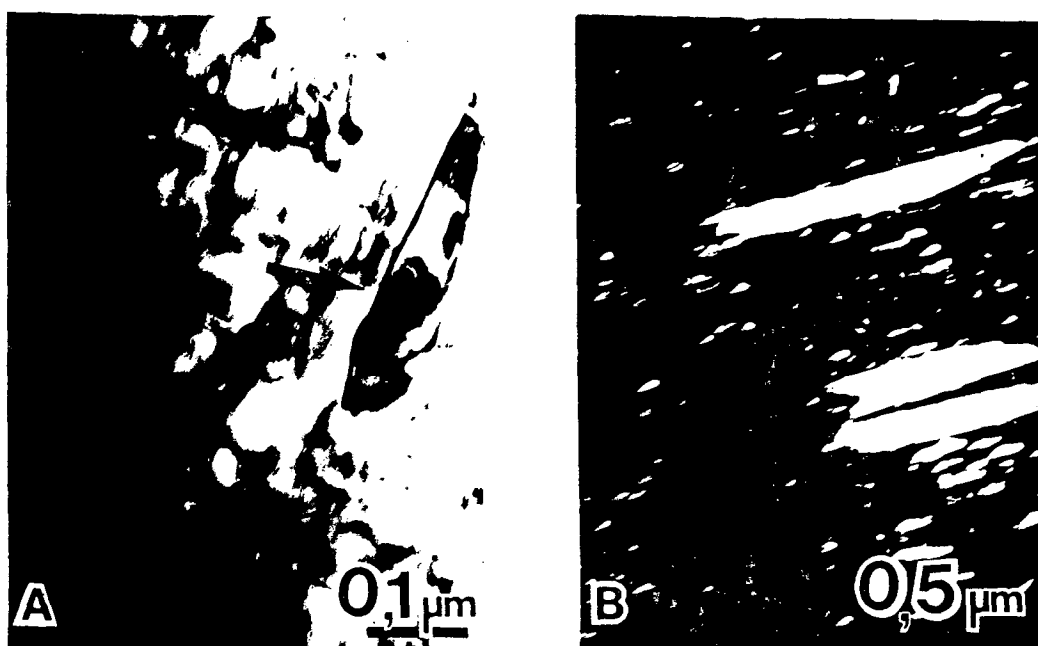


Fig.10 : Micrografia Eletrônica (MET) do Mar s/ Co envelhecido a 600C por 15 horas. Evidência da austenita revertida: a) Imagem em campo claro; b) Imagem em campo escuro (área distinta)

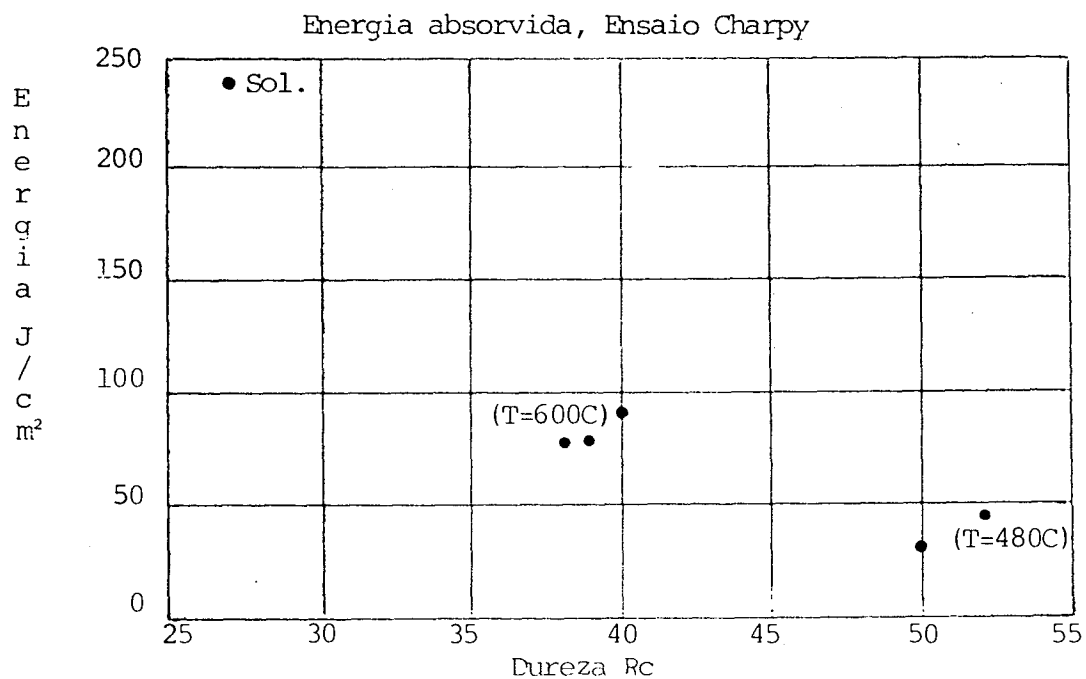


Fig.11 : Distribuição dos valores de energia absorvida (Ensaio Charpy) em função da Dureza Rc do Mar s/ Co