

ESTUDO DA QUANTIFICAÇÃO DE AUSTENITA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM UM AÇO MARAGING 18Ni-Co-Mo-Ti CLASSE 300

*Juan Manuel Pardal¹
Sérgio Souto Maior Tavares²
Maria da Penha Cindra Fonseca²
Hamilton Ferreira Gomes de Abreu³
Jean Jefferson Moraes Silva⁴*

Resumo

Foram realizadas quantificações da fase austenítica em um aço *maraging* 300, tratado termicamente em diferentes temperaturas e períodos de tempo, utilizando o método de comparação direta. A composição química da austenita e da martensita, determinada em trabalhos prévios para diferentes condições, foi levada em consideração no cálculo do fator de estrutura utilizado na quantificação. Foi também avaliada a informação obtida mediante os difratogramas com e sem lixamento prévio das amostras, com o objetivo de avaliar a instabilidade da austenita na superfície por cisalhamento. O comportamento da fração volumétrica de austenita ao longo do tempo de envelhecimento a 560°C, 600°C e 650°C foi determinado.

Palavras-chave: Aços maraging; Austenita retida; Difração de raios-X.

Trabalho a ser apresentado no 60º Congresso Anual da ABM – Belo Horizonte – Julho/2005.

¹*Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PGMEC) da Universidade Federal Fluminense – UFF.*

²*Professores Adjuntos do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PGMEC) da Universidade Federal Fluminense – UFF.*

³*Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará – UFC.*

⁴*Mestrando do Programa de Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Ceará – UFC.*

INTRODUÇÃO

Os aços *maraging* são ligas de ultra-alta resistência desenvolvidas para aplicações especiais, que vão desde vasos de pressão a componentes aeronáuticos e equipamentos esportivos. A alta resistência mecânica destes aços é atingida pelo mecanismo de endurecimento por precipitação. Durante o envelhecimento no intervalo de 400°C a 450°C, ocorre a formação das fases metaestáveis S e ω , bem como $Ni_3(Ti,Mo)$ quando o período de envelhecimento for maior [1-3]. Em altas temperaturas de envelhecimento, o endurecimento é produzido pela precipitação de $Ni_3(Ti,Mo)$ seguida pela precipitação de partículas de Fe_2Mo [1-3]. Tratamentos de envelhecimento acima de 500°C promovem a formação de austenita por uma reação por difusão controlada [4,5]. A quantidade de austenita formada à temperatura de envelhecimento é total ou parcialmente retida à temperatura ambiente, dependendo da sua composição química. O níquel contido na austenita cumpre um papel fundamental na estabilidade desta fase. Peters [4] observou que a fase austenítica pode ser transformada total ou parcialmente durante o resfriamento até a temperatura ambiente se o conteúdo de níquel se encontra abaixo de 30%. De acordo com alguns autores [6-8], a austenita reversa instável se transforma em martensita ($\gamma \rightarrow M$) em operações de deformação a frio, modificando as propriedades mecânicas da liga.

Alguns trabalhos prévios apresentaram a quantificação de fases por difração de raios-X em aços *maraging* considerando que as duas fases possuíam composições químicas semelhantes e, conseqüentemente, fatores de espalhamento atômico iguais [9-10]. Entretanto, análises efetuadas por diferentes pesquisadores [11-12] por microanálise mostraram que as composições químicas das fases austenita e martensita diferem consideravelmente, dependendo das condições de envelhecimento.

Neste trabalho foi efetuado um estudo por difração de raios-X em um aço *maraging* classe 300 ao Ni-Co-Mo-Ti em função da temperatura de envelhecimento no intervalo compreendido entre 560°C e 650°C. Dois tipos de quantificação por difração por raios-X foram realizados e comparados. A primeira quantificação foi feita pelo método da comparação direta levando em consideração as diferenças de composição química da austenita e da martensita. Na segunda quantificação considerou-se as duas fases como tendo fatores de espalhamento iguais.

A determinação precisa da percentagem volumétrica de austenita em aços *maraging* é de grande importância, pois as propriedades mecânicas [7], magnéticas [8, 9, 11] e tribológicas [13] são influenciadas por este parâmetro micro estrutural.

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Amostras de (20mm x 10mm x 2,5mm) de um aço *maraging* classe 300 (composição química mostrada na tabela I) foram solubilizadas a 900°C durante 40 minutos. Após deste tratamento, as amostras foram envelhecidas a 440°C, 480°C, 510°C, 560°C e 650°C em períodos de tempo que vão desde 15 minutos até 24 horas. Todos os tratamentos térmicos foram realizados em tubos de quartzo selados em vácuo. Após esses tratamentos, uma das faces de cada amostra foi lixada com papel de lixa 1200 utilizando uma politriz automática com controle da velocidade, da força e do tempo de lixamento. Esses parâmetros foram mantidos constantes em todas as amostras para avaliar a estabilidade da austenita em diferentes condições de tratamento.

Análises por difração de raios-X (DRX) foram realizadas em ambas as faces (lixada e sem lixamento) em todas as condições. Todas as medições por difração de raios-X foram efetuadas utilizando um difratômetro PHILIPS®, modelo X'Pert Pro, na temperatura ambiente, em modo de varredura contínua e com um passo angular de 0,02°, tempo de contagem de 3s para um intervalo angular de 45°-125°. As análises foram realizadas com radiação CoK α (1,7890Å) sem monocromador, usando voltagem de 40 kV e amperagem de 40mA. Foi utilizado um porta-amostra do tipo *spinner* para minimizar o efeito da direção preferencial.

Tabela 1. Composição química do aço *maraging* estudado.

Elemento	C	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Mn	Fe
% (peso)	0,01	17,86	9,41	4,84	0,76	0,14	0,01	balanço

A equação que descreve a intensidade difratada e a fração volumétrica de austenita (c_γ) pelo método de comparação direta em uma liga contendo somente duas fases é dada pela seguinte expressão [14]:

$$c_\gamma = \frac{1}{\frac{I_\alpha \cdot K_\gamma}{I_\gamma \cdot K_\alpha} + 1} \quad (1)$$

Onde: I_α e I_γ são as intensidades integradas da martensita e austenita medidas em um espectro de difração por raio-X; K_γ e K_α são constantes que dependem dos planos difratados (hkl), do ângulo de difração (θ), dos fatores de estrutura (F) e espalhamento (f), da polarização de Lorentz, do volume da célula unitária (v), do fator de multiplicidade (p) e do fator de temperatura ou de Debye-Waller (e^{-2M}). Esses fatores foram determinados mediante um programa especialmente desenvolvido, levando em consideração cada pico de difração.

Os picos de difração correspondentes aos planos de cada fase foram comparados todos contra todos. Os picos analisados foram: (111) $_\gamma$, (110) $_\alpha$, (200) $_\gamma$, (200) $_\alpha$, (220) $_\gamma$, (211) $_\alpha$, (311) $_\gamma$, (222) $_\gamma$, e (220) $_\alpha$. O valor médio da comparação de todos os picos de difração foi calculado de maneira a minimizar o efeito de direção preferencial [9].

RESULTADOS

A Figura 1 apresenta a percentagem volumétrica de austenita em função do tempo de envelhecimento a 560°C com e sem lixamento. Observa-se nesta figura que a fração volumétrica das amostras lixadas é menor em todas as condições de envelhecimento. Isto é atribuído à instabilidade da fase austenítica, que se transforma em martensita nas camadas superficiais pelo cisalhamento devido ao lixamento. A Figura 2 mostra o difratograma correspondente da amostra envelhecida a 560°C durante 1 hora com e sem lixamento. Devido ao lixamento, os picos da austenita desaparecem e as intensidades dos picos da martensita aumentam. Os resultados da quantificação de austenita pelo método de comparação direta nesta condição foram 6,4%, na amostra sem lixar, e 0%, na amostra lixada previamente.

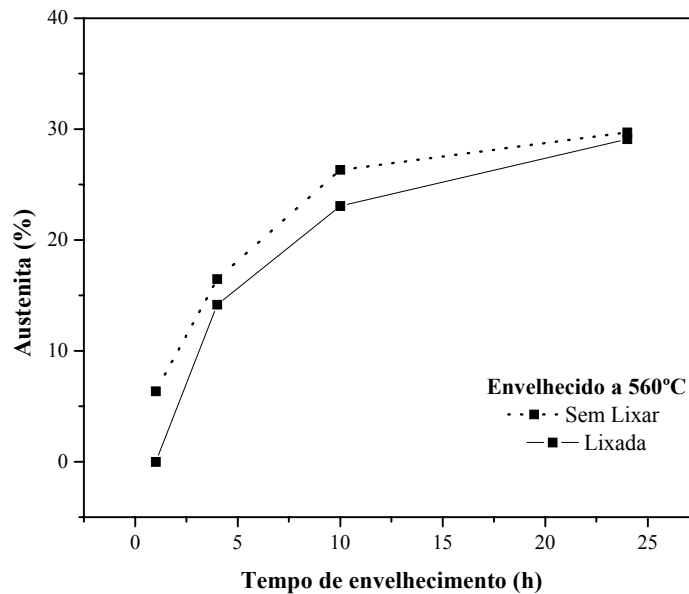


Figura 1. Percentagem volumétrica de austenita *versus* tempo de envelhecimento a 560°C. Amostras com e sem lixamento prévio.

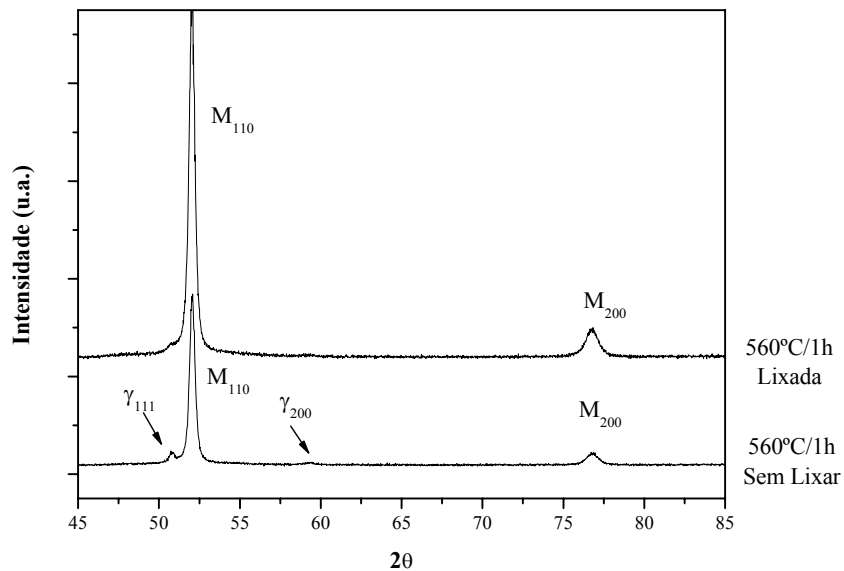


Figura 2. Difratograma da amostra envelhecida a 560°C por 1 hora, com e sem lixamento prévio.

As curvas da percentagem volumétrica de austenita ($\% \gamma$) *versus* o tempo de envelhecimento a 600°C com e sem lixamento prévio estão apresentadas na Figura 3. A Figura 4 mostra a comparação entre os difratogramas das amostras envelhecidas a 600°C por 1 hora com e sem lixamento prévio. Esse lixamento influencia de maneira similar ao lixamento da amostra envelhecida a 560°C por 1 hora (Figura 2). A diferença entre a percentagem de austenita com e sem lixamento torna-se menor em amostras envelhecidas em períodos de tempos longos (24h) a 560°C e 600°C, fato que sugere que a austenita seja menos instável em tempos

prolongados de envelhecimento. Uma comparação entre os dados das Figuras 1 e 3 mostra que a austenita formada a 600°C é mais instável que a formada a 560°C, o que se deve ao mais alto conteúdo de níquel da austenita formada a 560°C [5].

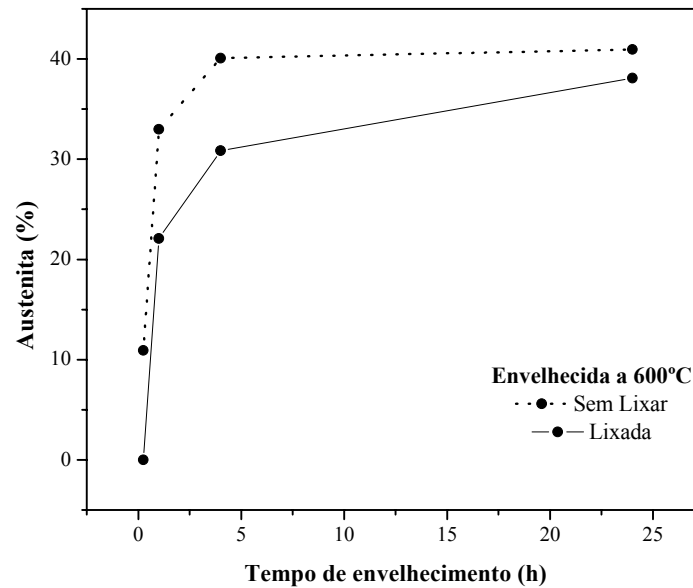


Figura 3. Percentagem volumétrica de austenita *versus* tempo de envelhecimento a 600°C. Amostras com e sem lixamento prévio.

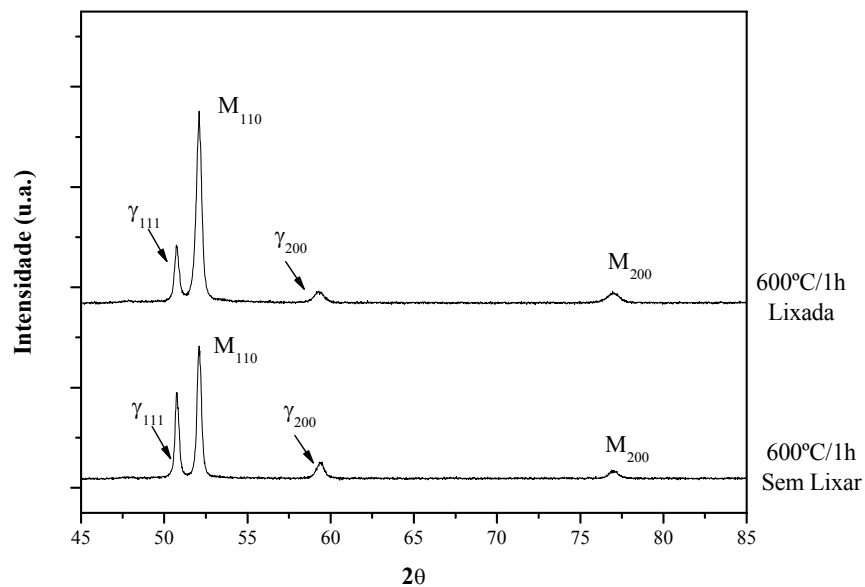


Figura 4. Difratograma da amostra envelhecida a 600°C por 1 hora, com e sem lixamento prévio.

A Figura 5 mostra a percentagem de γ *versus* o tempo de envelhecimento a 650°C com e sem lixamento prévio. A essa temperatura, parte da austenita também é transformada durante o resfriamento, uma vez que o teor de níquel é certamente inferior a 30%, como sugerido previamente [9]. Conforme observado na figura 6, o lixamento nesta condição também produz a diminuição da % γ nas camadas

superficiais. Porém, ao contrário do que se observa nas outras temperaturas, o aumento do tempo de envelhecimento não reduz a instabilidade da fase austenítica.

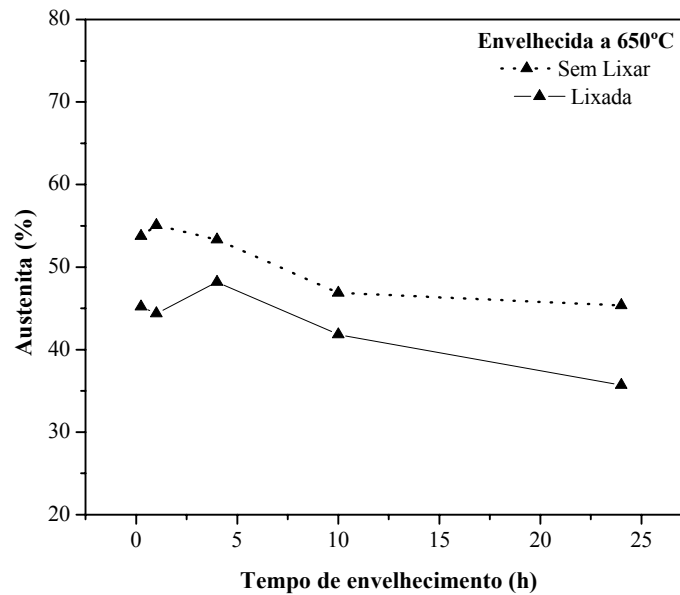


Figura 5. Percentagem volumétrica de austenita *versus* tempo de envelhecimento a 650°C. Amostras com e sem lixamento prévio.

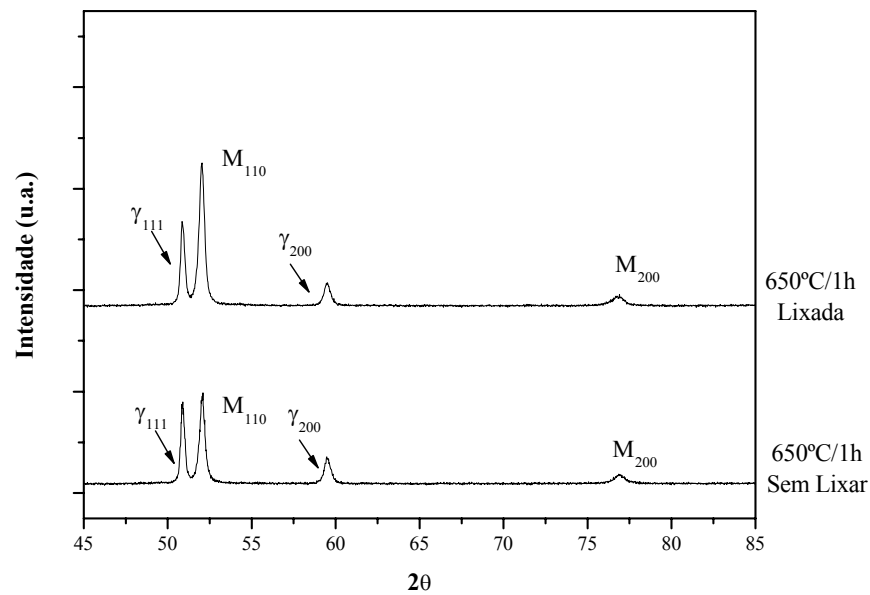


Figura 6. Difratograma da amostra envelhecida a 650°C por 24 horas, com e sem lixamento prévio.

Os fatores de espalhamento da martensita (f_M) e austenita (f_A) utilizados nas quantificações mostradas nas Figuras 1, 3 e 5 foram calculados como a soma dos fatores de espalhamento dos principais elementos presentes no aço, através da seguinte expressão:

$$f_M = f_{Fe} + f_{Ni} + f_{Co} + f_{Mo} + f_{Ti} \quad (3)$$

$$f_{\gamma} = f_{f_e} + f_{Ni} + f_{Co} + f_{Mo} + f_{Ti} \quad (4)$$

O fator de espalhamento de um elemento é função da sua concentração em uma fase a uma dada temperatura, do ângulo de Bragg (θ) e do comprimento de onda (λ). Por exemplo, o fator de espalhamento do níquel na austenita é dado por:

$$f_{Ni} = \frac{[[\%]wt.Ni]_{\gamma(T)}}{100} \cdot F(\theta, \lambda) \quad (5)$$

Considerando todos esses parâmetros, um programa de computação foi desenvolvido para calcular f_M e f_{γ} levando em consideração os dados de composição química de α e γ em aços *maraging* disponíveis na literatura [12].

A Figura 7 apresenta os resultados de quantificação da austenita considerando iguais e diferentes fatores de espalhamento, em amostras medidas sem lixamento prévio, para as condições envelhecidas a 560°C, 600°C e 650°C.

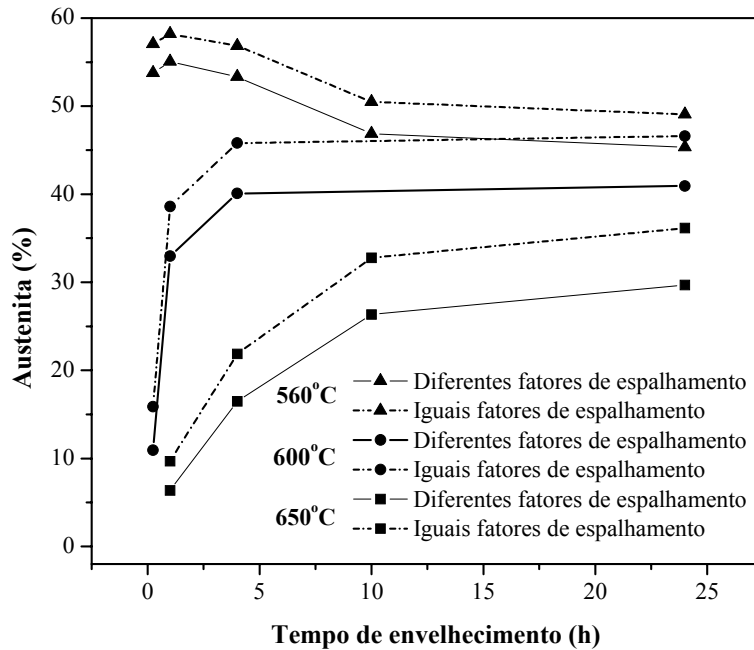


Figura 7. Percentagem volumétrica de austenita *versus* tempo de envelhecimento a 560°C, 600°C e 650°C obtida pelo método de comparação direta considerando diferentes e iguais fatores de espalhamento, sem lixamento prévio.

Em muitos trabalhos é comumente adotado, por simplificação, o cálculo com iguais fatores de espalhamento para ambas as fases [9-10]. Porém, neste caso, como as composições químicas das fases diferem consideravelmente nas condições de tratamento investigadas, o cálculo do fator de espalhamento outorga resultados mais precisos. A diferença entre os valores obtidos pelos dois métodos varia entre 3% e 7%, dependendo da temperatura e o tempo de envelhecimento.

Agora, analisando a variação da percentagem de austenita em função do tempo de envelhecimento (figura 8), observa-se que as curvas para 560°C e 600°C são similares em forma, mas o aumento da austenita é mais intenso e rápido na

condição tratada a 600°C. O valor da % γ aumenta e converge assintoticamente para 30% e 40% a 560°C e 600°C, respectivamente. A precipitação de austenita em aços *maraging* classe 300 a 560°C e 600°C pode ser ajustada pela equação (6):

$$\gamma_{(t)} = \gamma_{m\acute{a}x} \cdot (1 - e^{b \cdot t}) \quad (6)$$

Sendo: γ a percentagem de austenita; $\gamma_{m\acute{a}x}$ a máxima percentagem de austenita nessa temperatura; b o expoente negativo do tempo e t o tempo de envelhecimento (horas).

A Tabela 2 apresenta os valores dos parâmetros $\gamma_{m\acute{a}x}$ e b da equação (6) e seus respectivos coeficientes de correlação para 560°C e 600°C. Os valores de $\gamma_{m\acute{a}x}$ obtidos pelo modelo e os obtidos experimentalmente se encontram muito próximos, o que justifica a validade do modelo.

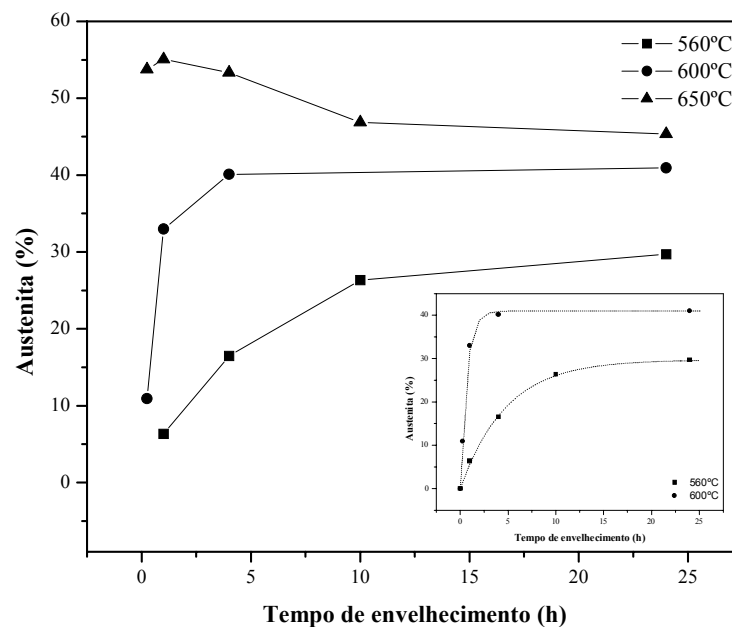


Figura 8. Porcentagem volumétrica de austenita *versus* tempo de envelhecimento, sem lixamento prévio, considerando diferentes fatores de espalhamento. As curvas de ajuste exponencial para 560°C e 600°C são mostrados em detalhe.

Tabela 2. Valores de $\gamma_{m\acute{a}x}$ e b.

Temperatura [°C]	b	$\gamma_{m\acute{a}x}$ (modelo)	$\gamma_{m\acute{a}x}$	R
560	- 0,21	29,91	29,7	0,99
600	- 1,49	40,83	40,95	0,99

O comportamento observado nas amostras envelhecidas a 650°C é bastante diferente. A percentagem de austenita precipitada aumenta e atinge o máximo valor para 1 hora, diminuindo após este período. Essa diminuição no conteúdo de austenita foi encontrada nos dois métodos empregados, e pode ser atribuída à homogeneização da composição química e à diminuição do conteúdo de níquel da fase austenítica com o aumento do tempo de envelhecimento a 650°C.

CONCLUSÕES

Dois métodos de quantificação de austenita por difração de raios-X, em amostras envelhecidas de aço maraging 300, foram analisados e comparados.

O processo de lixamento das amostras antes da medição promove a transformação parcial de austenita em martensita nas camadas superficiais. A instabilidade da austenita depende da temperatura e do tempo de envelhecimento. A austenita torna-se mais estável com envelhecimentos prolongados a 560°C e 600°C.

As curvas de variação da percentagem volumétrica de austenita *versus* o tempo de envelhecimento a 560°C e 600°C são similares em forma. A austenita precipitada aumenta com o tempo de envelhecimento e converge para 30% a 560°C e 40% para 600°C. A 650°C a quantidade de austenita diminui com o tempo de envelhecimento após 1 hora de tratamento.

O comportamento das frações volumétricas de austenita *versus* o tempo de envelhecimento a 560°C e 600°C pode ser matematicamente descrito por uma expressão do tipo $\gamma(t) = \gamma_{\text{máx}} \cdot (1 - e^{-bt})$

Os resultados obtidos pelo dois métodos são similares e mostram a mesma tendência. Entretanto, o método de comparação direta levando em consideração a composição química das fases é considerado como o mais acurado e preciso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 A. Magnée, J.M. Drapier, J. Dumont, D. Coutsouradis, L. Habraken. "Cobalt containing high-strength steels", Centre d'Information du Cobalt, Brussels, 1974.
- 2 J.B. Lecomte, C. Servant, G. Cizeron, J. Mater. Sci., 20 (1985) p.3339.
- 3 R. Tewari, S. Mazumder, I.S. Batra, G.K. Dey, S. Banerjee, Acta Mater., 48 (2000) p.1187.
- 4 D.T. Peters, Trans. ASM 61 (1968) p.62.
- 5 Xiaodong Li, Zhongda Yin, Mater. Letter 24 (1995) p.239.
- 6 N. Atsmon, A. Rosen, Metall. 14: (1981) p.163.
- 7 S.V. Gladkovskii, Yu. V. Kaletina, A.M. Filippov, A. Yu. Kaletin, V.M. Schastlivtsev, E.A. Ishina, I.N. Veselov, The Phys. of Met. and Metall., Vol. 87 No. 3: (1999) p.253.
- 8 S.S.M. Tavares, M.R. da Silva, J.M. Neto, J.M. Pardal, M.P. Cindra Fonseca, H.G.F. Abreu, J. of Alloys and Comp., 373 (2004) p.304.
- 9 M. Ahmed, A. Ali, S.K. Hasnain, H. Hashmi, A.Q. Khan, Acta Metall. Mater., 42(3) (1994) p.631.
- 10 P.P. Sinha, D. Sivakumar, N.S. Babu, K.T. Tharian, A. Natarajan, Steel Research, 66 (11) (1995) p.490.
- 11 W. Sha, A. Cerezo, G.D.W. Smith, Metall. Trans., 24 A (1993) 1221.
- 12 M. Ahmed, K. Hasnain, I. Nasim, H. Ayub, Metall. and Mater. Trans., 26A (1995) p.1869.
- 13 M. Naim, S. Bahadur, Wear of Mat., 112 (1986) p.217.
- 14 B.D. Cullity. "Elements of X-Ray Diffraction". Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts - USA, 1956.

AUSTENITE QUANTIFICATION STUDY BY X-RAY DIFFRACTION ON A 18Ni-Co-Mo-Ti MARAGING STEEL CLASS 300

*Juan Manuel Pardal¹
Sérgio Souto Maior Tavares²
Maria da Penha Cindra Fonseca²
Hamilton Ferreira Gomes de Abreu³
Jean Jefferson Moraes Silva⁴*

Abstract

In this paper the austenite volume fraction of different samples of maraging steel grade 300 heat treated by different aging temperature and time conditions were determined by X-ray diffraction using the direct comparison method. The chemical composition of austenite and martensite analysed in previous works were taken into account to calculate the structure factors used in the quantifications. The metastability of the austenite phase was also investigated by measuring the austenite fraction with and without previous grinding. The curves of the amount of austenite against aging time at 560°C, 600°C and 650°C were plotted and analyzed.

Key-words: Maraging steels; Retained austenite; X-ray diffraction.

Research work to be presented in the 60th Congresso Anual da ABM – Belo Horizonte – Julho/2005.

¹D.Sc. Candidate of the Mechanical Engineering Department of the Universidade Federal Fluminense – UFF.

²Professor of the Mechanical Engineering Department of the Universidade Federal Fluminense – UFF.

³Professor of the Mechanical Engineering Department of the Universidade Federal do Ceará – UFC.

⁴M.Sc. Candidate of the Materials Science Engineering Department of the Universidade Federal do Ceará – UFC.