

## ANÁLISE CINÉTICA DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA EM UM AÇO MARAGING DA SÉRIE 350<sup>1</sup>

*Leandro Gomes de Carvalho<sup>2</sup>  
Margareth Spangler Andrade<sup>3</sup>  
Angelo Fernando Padilha<sup>4</sup>*

### Resumo

Neste trabalho foi estudada a influência da taxa de aquecimento/resfriamento na transformação martensítica em um aço maraging da série 350. Foram realizados ensaios em um dilatômetro de têmpera do tipo Adamel-Lhomarghy LK 02, medindo a variação de comprimento como função da taxa de aquecimento/resfriamento e da temperatura. A partir desses dados foram estimados o início da temperatura da transformação, a fração transformada e o coeficiente de expansão linear como função da temperatura e da taxa de aquecimento/resfriamento. Foram observadas diminuição da temperatura de início de transformação martensítica, retardamento da ocorrência da máxima taxa de transformação martensítica e atraso da cinética desta transformação de fase com o aumento da taxa de aquecimento/resfriamento. Estes resultados evidenciaram que o aumento da taxa de aquecimento/resfriamento retarda a cinética de transformação martensítica no aço maraging da série 350.

**Palavras-chave:** Aços maraging; Transformações de fase; Dilatometria.

### KINETICS ANALYSIS OF THE MARTENSITIC TRANSFORMATION IN A MARAGING STEEL GRADE 350

### Abstract

The effect of the heating/cooling rate on martensitic transformation has been studied in a maraging steel grade 350. Tests have been performed in a quenching Adamel-Lhomarghy LK 02 dilatometer and the variation length as function of heating/cooling rate and of the test temperature have been performed. From the obtained data the martensite start temperature, the transformed fraction and the linear expansion coefficient as function of temperature were estimated. A decreasing of martensite start temperature, a retardation of the occurrence of the maximum rate of martensitic transformation and a delay of martensitic transformation kinetics due to increasing of heating/cooling rate were observed. The results showed that an increase of heating/cooling rate slows the martensitic transformation kinetics of the maraging steel grade 350.

**Keywords:** Maraging steels; Phase transformations, Dilatometry.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

<sup>2</sup> *Mestre em Engenharia de Materiais pela EPUSP, doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, SP.*

<sup>3</sup> *Dra., Pesquisadora da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.*

<sup>4</sup> *Dr.-Ing., Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, EPUSP, SP*

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços maraging são aços martensíticos com baixo teor de carbono que endurecem pela precipitação de compostos intermetálicos.<sup>(1-3)</sup> Estes aços são ligas ferro-níquel com adições de cobalto, molibdênio e titânio,<sup>(2,3)</sup> que são usadas em variadas aplicações de alto desempenho que vão desde moldes para injeção de plásticos, aplicações em energia nuclear e na indústria aeroespacial.<sup>(4-6)</sup>

A microestrutura destes aços, após o tratamento de solubilização e antes do tratamento de precipitação, é caracterizada habitualmente pela martensita em ripas com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), com alta densidade de discordâncias e praticamente isenta de maclas. Durante o resfriamento após o tratamento térmico de solubilização, a austenita (CFC) transforma-se em uma estrutura martensítica de corpo centrado (CCC) por cisalhamento não-difusional sem a decomposição nas fases de equilíbrio.<sup>(1)</sup> Esta transformação não ocorre até que seja atingida a temperatura de início de formação da martensita ( $M_S$ ) e a temperatura  $M_S$  deve ser relativamente alta para que se obtenha uma estrutura totalmente martensítica a temperatura ambiente.<sup>(3)</sup>

O tipo de fase formada em ligas ferro-níquel depende da quantidade de níquel. A ferrita equiaxial é formada para teores de níquel entre 0 e 6% em massa. A estrutura totalmente martensítica em ripas ocorre para teores de níquel na faixa de 10 e 26% em massa. Teores maiores que 26% propiciam a formação de martensita lenticular (martensita maclada).<sup>(7)</sup> Geralmente, a martensita na forma de ripas é preferível em aços maraging, pois após o envelhecimento esta estrutura é mais dura e tem maior tenacidade do que a martensita maclada.<sup>(1)</sup>

A alta densidade e distribuição uniforme de discordâncias dentro das ripas da martensita promovem um aumento na resposta ao tratamento térmico de precipitação ou envelhecimento devido ao grande número de sítios preferenciais para a nucleação de compostos intermetálicos.<sup>(1,3)</sup> As discordâncias também aumentam a taxa de difusão de soluto por prover caminhos preferenciais para a difusão (*pipe diffusion*).<sup>(8)</sup>

Altas temperaturas  $M_S$  favorecem a formação da martensita em ripas, enquanto baixas temperaturas favorecem a martensita maclada. Dessa forma, a adição de elementos que diminui a temperatura  $M_S$  (níquel, titânio e molibdênio) deve ser cuidadosa, pois favorece a formação de martensita maclada. Entretanto, esses elementos são responsáveis pela efetividade dos mecanismos de envelhecimento.<sup>(1,9)</sup> A adição de cobalto tem um papel relevante, pois aumenta a temperatura  $M_S$  permitindo a adição de maiores teores de elementos de liga.<sup>(1,3)</sup>

A técnica dilatométrica tem sido muito usada para o estudo de cinética de transformação de fases em aços, como por exemplo, em aços maraging,<sup>(10-12)</sup> aços inoxidáveis<sup>(13)</sup> e aços baixo-carbono.<sup>(14)</sup> A dilatometria também é uma técnica bastante usada para o estudo da cinética de transformação martensítica em diversos aços.<sup>(15-17)</sup> Neste trabalho esta técnica foi usada para estudar a influência da taxa de aquecimento/resfriamento na cinética da transformação martensítica durante o ciclo térmico.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram preparadas a partir de uma barra cilíndrica de aço maraging 350 de 140 mm de diâmetro, fornecida na condição solubilizada. Discos de 10 mm foram

cortados a partir destas barras. A composição química (conforme o certificado) da amostra foi fornecida e reproduzida na Tabela 1.

**Tabela 1:** Composição química (% em massa) do aço maraging 350 estudado

Elemento	Ni	Co	Mo	Ti	Al	S*	C*	O*	N*
Maraging 350	17,79	8,99	4,83	1,46	0,088	25	25	9	7

\* teor em ppm.

A caracterização microestrutural do aço no estado como recebido foi realizada por meio de microscopia óptica e de difração de raios-X. As amostras para a observação em microscopia óptica foram lixadas com lixas de carboneto de silício com diferentes granulometrias: 180, 220, 400, 600 e 1200 #, seguida por polimento mecânico com pasta de diamante de 3 e 1  $\mu\text{m}$ . O microscópio utilizado foi um Olympus BX60M com aumento máximo de 1000X, pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. O reagente 4% Nital (4%  $\text{HNO}_3$  em metanol) foi usado para revelar a microestrutura martensítica e a austenita retida.

O ensaio de difração foi realizado no estado como recebido com o objetivo de detectar a presença de austenita retida no aço estudado. Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP. Uma varredura contínua simples foi efetuada com passo de  $0,02^\circ$  no intervalo de  $2\theta$  entre  $40$  e  $100^\circ$ . A amostra foi submetida à rotação (spinner) durante o ensaio para amenizar o efeito da textura no difratograma de raios-X.

Para a realização dos ensaios dilatométricos, corpos de prova com 2 mm de diâmetro e 12 mm de comprimento foram usinados na direção radial dos discos. Os ciclos de aquecimento e resfriamentos foram realizados em um dilatômetro de têmpera Adamel-Lhomarghy LK 02, pertencente ao Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC-MG), conforme os seguintes ciclos térmicos:

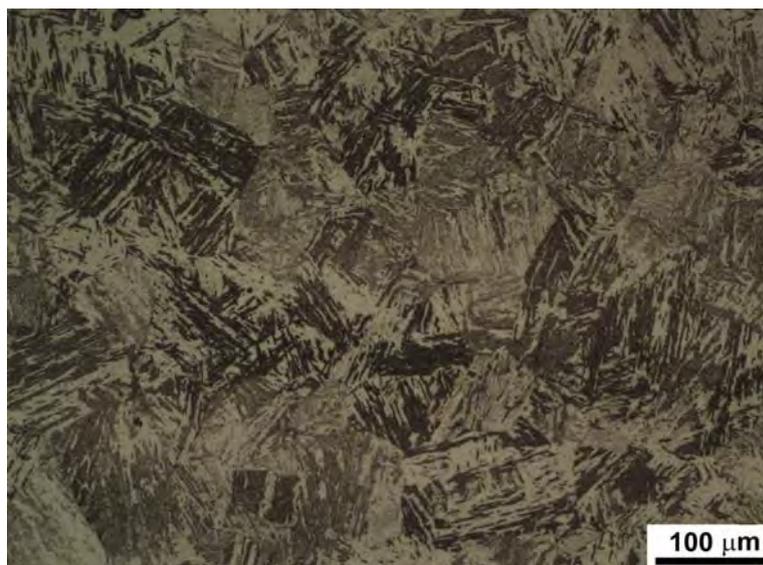
- aquecimento a  $1^\circ\text{C/s}$  até  $900^\circ\text{C}$ , tempo de permanência de 3 minutos, seguido de resfriamento a  $1^\circ\text{C/s}$ ;
- aquecimento a  $5^\circ\text{C/s}$  até  $900^\circ\text{C}$ , tempo de permanência de 3 minutos, seguido de resfriamento a  $5^\circ\text{C/s}$ ;
- aquecimento a  $10^\circ\text{C/s}$  até  $900^\circ\text{C}$ , tempo de permanência de 3 minutos, seguido de resfriamento a  $10^\circ\text{C/s}$ ;
- aquecimento a  $19^\circ\text{C/s}$  até  $900^\circ\text{C}$ , tempo de permanência de 3 minutos, seguido de resfriamento a  $19^\circ\text{C/s}$ ;
- aquecimento a  $28^\circ\text{C/s}$  até  $900^\circ\text{C}$ , tempo de permanência de 3 minutos, seguido de resfriamento a  $28^\circ\text{C/s}$ .

As variações de comprimento ( $\Delta L$ ) foram medidas em transdutor linear de tensão (LDVT), enquanto a temperatura foi medida em um termopar de cromel-alumel para cada ciclo térmico de aquecimento e resfriamento.

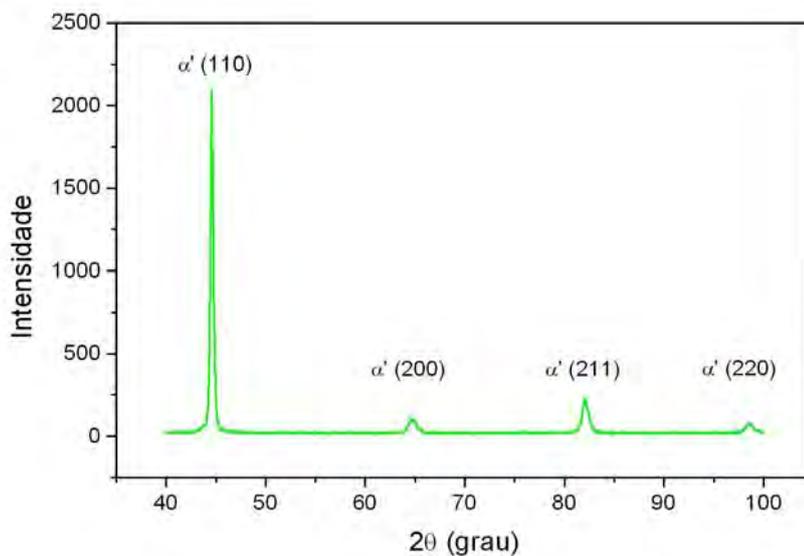
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Estado como Recebido

A seguir são mostradas uma micrografia típica (Figura 1) da microestrutura e o difratograma de raios-X (Figura 2) do aço no estado como recebido.



**Figura 1:** Micrografia após ataque químico usando reagente 4%Nital para o aço maraging 350 no estado como recebido.

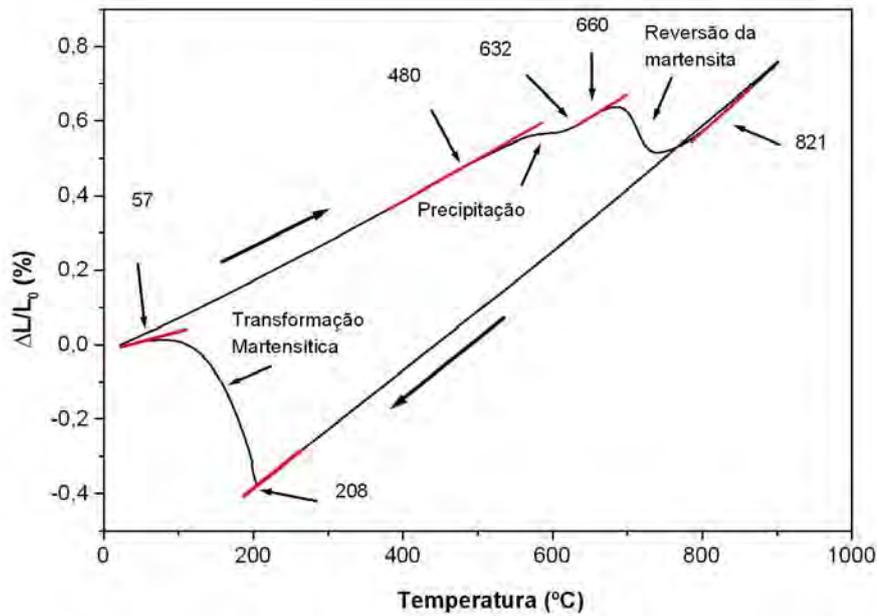


**Figura 2:** Difratograma de raios-X do aço maraging 350 no estado como recebido usando radiação CuK $\alpha$ .

A micrografia mostra a microestrutura de martensita em ripas típica dos aços maraging. Nesta micrografia o reagente usado revelou as ripas e parcialmente os contornos de pacote da estrutura martensítica do aço estudado, mas não foi observada a presença de austenita retida. O ensaio de difração de raios-X também não detectou a presença de austenita retida, indicando que a microestrutura é predominantemente martensítica. O limite de detecção de austenita retida neste tipo de ensaio de difração é cerca de 1% em volume.

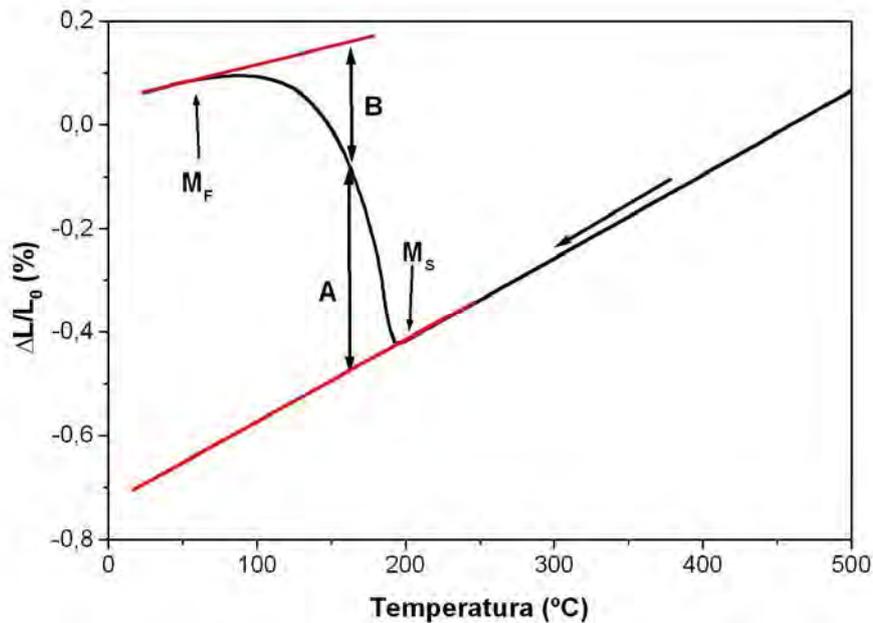
### 3.2 Ensaio Dilatométricos

Na Figura 3 é mostrada uma curva dilatométrica típica do ciclo completo de aquecimento e resfriamento no aço maraging 350, com as indicações das temperaturas de transformação.



**Figura 3:** Curva dilatométrica de aquecimento e resfriamento para o aço maraging estudado, taxa de 1°C/s.

Neste trabalho foi analisada apenas a transformação martensítica, que ocorre na etapa de resfriamento do ciclo térmico. As reações de precipitação e reversão da martensita, que ocorrem durante o aquecimento, já foram estudadas em trabalhos anteriores.<sup>(12,18)</sup> A seguir é mostrada uma figura (Figura 4) indicando como são estimadas as temperaturas de início ( $M_S$ ) e de término ( $M_F$ ) de transformação e a fração transformada a partir da curva dilatométrica.<sup>(10,19)</sup>

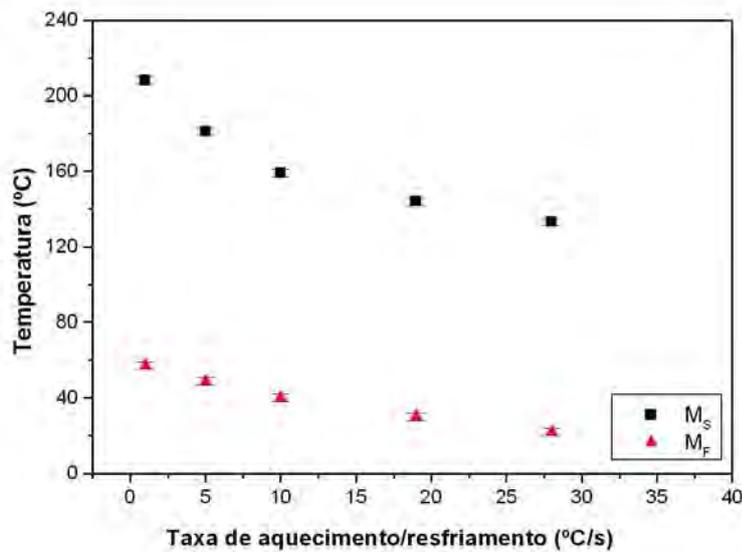


**Figura 4:** Transformação martensítica durante o resfriamento.

As temperaturas  $M_S$  e  $M_F$  foram estimadas pelo desvio da linearidade da curva dilatométrica,<sup>(10)</sup> enquanto a fração transformada  $f$  foi obtida por meio da regra da alavanca aplicada diretamente na curva dilatométrica, sendo calculada por:<sup>(19)</sup>

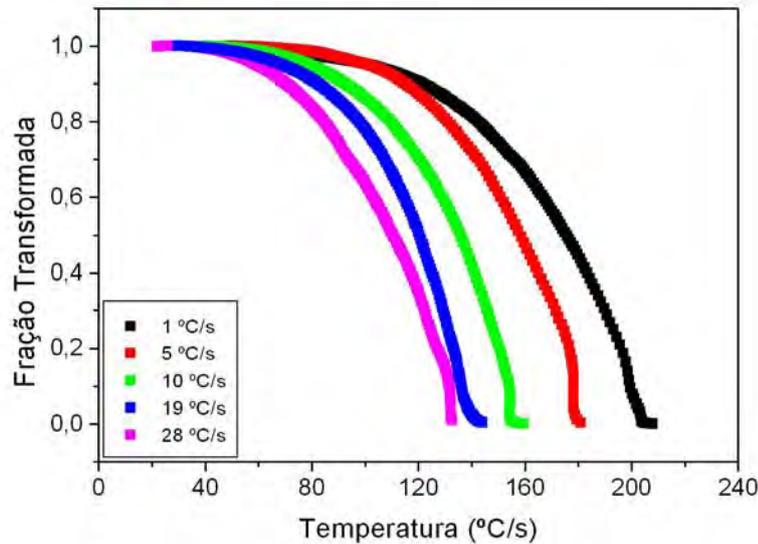
$$f = A/(A+B) \quad (1).$$

A regra da alavanca é aplicada para cada temperatura durante a transformação. A seguir são mostradas as temperaturas  $M_S$  e  $M_F$  como função da taxa de resfriamento/aquecimento.



**Figura 5:** Temperaturas de transformação martensítica como função da taxa de aquecimento/resfriamento.

As Figuras 5 e 6 mostram que há uma diminuição da temperatura  $M_S$  com o aumento da taxa de resfriamento/aquecimento. A Figura 6 evidencia ainda que a fração transformada também é influenciada pelo aumento da taxa de aquecimento/resfriamento do ciclo térmico, indicando um atraso na cinética de transformação martensítica. Esse atraso provavelmente ocorre devido à menor segregação de elementos de liga durante o aquecimento. Nos estágios iniciais de precipitação há formação de zonas ricas em Ni-Ti-Mo e Fe-Co.<sup>(20)</sup> Além disso, a reversão da martensita em baixas taxas de aquecimento tem maior influência da difusão de elementos como o Ni e o Mo.<sup>(10,18,21)</sup> Dessa forma, a transformação martensítica poderia ter início em regiões de zonas ricas em Fe-Co remanescentes durante o resfriamento, pois essas zonas ricas teriam temperaturas  $M_S$  mais elevadas devido à presença de cobalto.<sup>(1,3)</sup> Consequentemente ciclos com baixas taxas de aquecimento/resfriamento acarretariam o aumento da temperatura  $M_S$ , enquanto ciclos com altas taxas de aquecimento/resfriamento produziriam uma menor segregação de elementos, diminuindo a temperatura  $M_S$ .



**Figura 6:** Fração transformada em função da temperatura para diversas taxas de resfriamento/aquecimento.

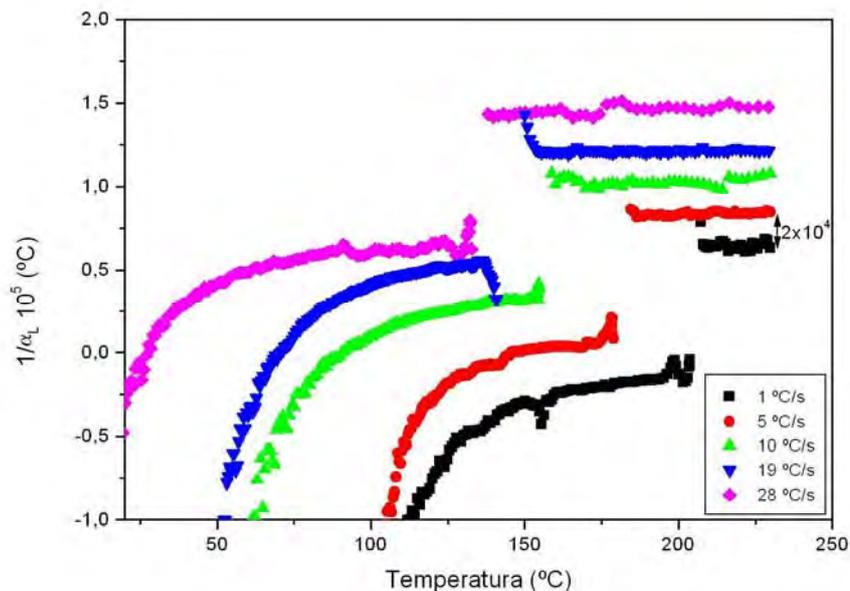
Brachet et al.<sup>(16)</sup> propuseram que a difusão de elementos de liga podem influenciar a temperatura  $M_S$  durante ciclos de aquecimento e resfriamento em aços martensíticos de atividade reduzida (*Low activation martensitic steels*). Com o aumento da taxa de aquecimento/resfriamento houve uma diminuição da  $M_S$ , que foi atribuída a difusão de elementos intersticiais como o carbono e o nitrogênio. No caso dos aços maraging, esse fenômeno ocorre de forma menos expressiva quando comparado com os aços pesquisados por Brachet e coautores, pois a difusão de elementos substitucionais é substancialmente mais lenta que a difusão de elementos intersticiais. Dessa forma, a diferença de temperatura de transformação martensítica devido à difusão desses elementos, baseando-se nas ideias de Brachet et al.,<sup>(16)</sup> poderia ser descrita por:

$$\Delta M_S = D^{1/2}t \quad (2)$$

Onde  $D$  é o coeficiente de difusão do cobalto na austenita. Além das temperaturas de transformação  $M_S$  e  $M_F$  e da fração transformada  $f$ , foi estimado o coeficiente de expansão linear  $\alpha_L$  como função da temperatura, permitindo a obtenção da máxima de transformação de fase, sendo descrito pela seguinte equação.<sup>(22)</sup>

$$\alpha_L = L_0^{-1}d(\Delta L)/dT \quad (3)$$

Onde  $L_0$  é o comprimento do corpo de prova antes do ensaio. Como a variação do coeficiente de expansão foi muito expressiva no início da transformação martensítica, foi plotado o inverso do coeficiente de expansão linear como função da temperatura. Além disso, foi somado o valor de 20000 nos dados experimentais para que possam ser mais bem visualizados, conforme mostrado na próxima figura.



**Figura 7:** Inverso do coeficiente de expansão linear em função da temperatura para diversas taxas de resfriamento/aquecimento.

A Figura 7 mostra uma descontinuidade no valor do inverso do coeficiente de expansão linear, indicando que há rápida expansão do corpo de prova no início da transformação martensítica. O atraso da transformação martensítica devido ao aumento da taxa de aquecimento/resfriamento também foi observado por meio do deslocamento da descontinuidade com aumento da taxa de aquecimento. Além disso, a Figura 7 mostra que o inverso do coeficiente de expansão de linear diminui com o decréscimo da temperatura, indicando que há uma diminuição da taxa de transformação conforme a fração transformada aumenta, conforme ilustrado na Figura 6.

#### 4 CONCLUSÕES

Os experimentos realizados neste trabalho permitem as seguintes conclusões:

- 1) A temperatura de início de transformação martensítica diminui com o aumento da taxa de aquecimento/resfriamento.
- 2) A fração transformada mostrou um retardamento da transformação devido ao aumento da taxa de aquecimento/resfriamento.
- 3) O inverso do coeficiente de expansão linear também mostrou que há uma alta taxa de transformação no início da transformação martensítica.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à Epusp e ao Cetec (MG) pelas facilidades experimentais oferecidas, ao CTMSP pelo material fornecido e ao pesquisador Nilton J. L. Oliveira pelo apoio nos ensaios dilatométricos. Leandro Gomes de Carvalho agradece ao CNPq pela bolsa de doutorado em vigência (processo nº 141675/2012-8). Angelo Fernando Padilha agradece ao CNPq pelo contínuo apoio recebido nos últimos 40 anos, desde sua primeira bolsa de Iniciação Científica, concedida pelo CNPq em 1971, até a Bolsa de Produtividade em Pesquisa em vigência (Processo nº

301254/2010-9). Margareth Spangler Andrade agradece à FAPEMIG e ao CNPq pelo apoio financeiro (processo nº 310648/2010-6).

## REFERÊNCIAS

- 1 SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K. Heat treatment of maraging steels. *Metals Handbook*, ASM, v. 4, 10th Edition. p. 219-228, 1990.
- 2 RAO, M. N. Progress in understanding the metallurgy of 18% nickel maraging steels. *International Journal of Materials Research*, v.11, p.1594-1607, 2006.
- 3 FLOREEN, S. The physical metallurgy of maraging steels. *Metallurgical Reviews*, v. 13, p. 115-128, 1968.
- 4 AVADHANI, G.S. Optimization of process parameters for manufacturing of rocket casings: A study using processing maps. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.12, p. 609-622, 2003.
- 5 HAMAKER, J. C.; BAYER, A. M. Applications des aciers maraging. *Cobalt*, No. 24, p. 3-12, Mars 1968.
- 6 ASSUNÇÃO, F. C. R. (Org.). *Materiais avançados 2010-2022*. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. 360p.
- 7 SERVANT, C.; LACOMBE, P. Structural transformations produced during tempering of Fe-Ni-Co-Mo. *Journal of Materials Science*, v.12, p. 1807-1826, 1977.
- 8 VASUDEVAN, V. K., KIM, S. J., WAYMAN, C. M. Precipitation reactions and strengthening behavior in 18 wt pct nickel maraging steels. *Metallurgical Transactions A*, v.21, p. 2655-2668, October 1990.
- 9 VICENTE, A. A.; GIUSEPONE Jr, G. A.; PADILHA, A. F. Efeito do molibdênio no comportamento de oxidação a alta temperatura ao ar de aços maraging de ultra alta resistência mecânica. *Anais do 55<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM*, p. 2035-2040, 2000.
- 10 KAPOOR, R.; BATRA, I. S. On the  $\alpha'$  to  $\gamma$  transformation in maraging (grade 350), PH 13-8 Mo and 17-4 PH steels. *Materials Science and Engineering A*, v.371, p. 324-334, 2004.
- 11 KAPOOR, R.; KUMAR, L.; BATRA, I. S. A dilatometric study of the continuous heating transformations in 18wt.% Ni maraging steel of grade 350. *Materials Science and Engineering A*, v. 352, p. 318-324, 2003.
- 12 CARVALHO, L. G.; ANDRADE, M. S.; PADILHA. Estudo dilatométrico das transformações de fase em aços maraging M300 e M350. *Anais do 66<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM*, p. 755-764, 2011.
- 13 OLIVEIRA, F. L. G.; ANDRADE, M. S.; COTA, A. B. Kinetics of austenite formation during continuous heating in low carbon steel. *Materials Characterization*, v. 58, p. 256-261, 2007.
- 14 ANDRÉS, C. G.; CABALLERO, F. G.; CAPDEVILA, C.; ÁLVAREZ, L. F. Application of dilatometric analysis to the study of solid-solid phase transformations in steels. *Materials Characterization*, v.48, p. 101-111, 2002.
- 15 LIU, Y.; ZHANG, L.; SOMMER, F.; MITTEMEIJER, E. J. Kinetics of Martensite formation in substitutional Fe-Al alloys: dilatometric analysis. *Metallurgical and Materials Transactions A*, p. 1-11, 2012 (in press).
- 16 BRACHET, J. C.; GAVARD, L.; BOUSSIDAN, C.; LEPOITTEVIN, C.; DENIS, S. SERVANT, C. Modelling of phase transformations occurring in low activation martensitic steels. *Journal of Nuclear Materials*, v. 258-263, p. 1307-1311, 1998.
- 17 SHA, W.; LI, Q.; WILSON, E. A. Precipitation, microstructure and mechanical properties of low nickel maraging steel. *Materials Science and Technology*, v. 27, p. 983-989, 2011.
- 18 CARVALHO, L. G.; ANDRADE, M. S.; PADILHA, A. F. A dilatometric study of the phase transformations in 300 and 350 maraging steels during continuous heating rates. *Materials Research*, 2013 (in press).
- 19 MITTEMEIJER, E. J. Analysis of the kinetics of phase transformations. *Journal of Materials Science*, v. 27, p. 3977-3987, 1992.

- 20 LI, X.; YIN, Z. Mössbauer study of the aging behavior of 18Ni(350) maraging steel. Material Letters, v.24, p. 235-238, July 1995.
- 21 LI, X.; YIN, Z. Reverted austenite during in 18Ni(350) maraging steel. Materials Letters, v. 24, p. 239-242, 1995.
- 22 CVERNA, F. (Ed.). ASM ready reference: thermal properties of metals. Materials Park, Ohio: ASM International, 1st edition, 2002. 560p.