

CARACTERIZAÇÃO DA AUSTENITA RETIDA EM AÇO AO CARBONO LIGADO AO CROMO POR MEDIÇÃO MAGNÉTICA E POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X¹

Sérgio Ricardo Bastos de Mello²
Sérgio Souto Maior Tavares³
Juan Manuel Pardal⁴
Júlio Maria Neto⁵
Manoel Ribeiro da Silva⁶
Ângelo Marcio Gomes⁷

Resumo

Neste trabalho a austenita retida presente em aço alto carbono ligado ao cromo temperado e revenido foi quantificada pela medição da saturação magnética e por difração de raios-X. O aço foi forjado e temperado diretamente. A austenita retida foi parcialmente transformada em martensita sob resfriamento a -196°C . A temperatura M_f de cerca -150°C foi encontrada por análise termomagnética. O revenimento em baixas temperaturas (220°C e 270°C) promove o efeito de estabilização da austenita. A magnetização intrínseca da fase ferromagnética usada na quantificação da fase foi $206.4 \text{ A}^2\text{m/kg}$. O aumento da temperatura de revenimento acima de 320°C decresce ligeiramente o valor de m_s (magnetização de saturação) da martensita devido às reações do revenimento.

Palavras-chave: Austenita retida; Quantificação de fases

X-RAY DIFFRACTION AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF THE RETAINED AUSTENITE IN A CHROMIUM ALLOYED HIGH CARBON STEEL

Abstract

In the present work the amount of retained austenite present in quenched and tempered high carbon-chromium alloyed steel was quantified by X-ray diffraction and magnetization saturation measurements. The steel was forged and directly quenched. The retained austenite partially transformed into martensite on cooling down to -196°C . The M_f temperature of about -150°C was found by thermomagnetic analysis. Tempering at low temperatures (220°C and 270°C) promoted the stabilization effect of austenite. The intrinsic magnetization of the ferromagnetic martensite used in the phase quantification was $206.4 \text{ A}^2\text{m/kg}$. The increase of the tempering temperature above 320°C slightly decreases the m_s value of the martensite due to tempering reactions.

Key words: Retained austenite; Phase quantification.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Engenheiro Metalúrgico, Responsável pela Divisão de Corpos Moedores da Forjas Brasileiras

³ Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PGMEC) da Universidade Federal Fluminense – UFF.

⁴ Mestrando do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense – UFF.

⁵ Professor Adjunto do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ.

⁶ Professor Adjunto do Instituto de Ciências da Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI.

⁷ Pesquisador Visitante no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

INTRODUÇÃO

Aços martensíticos alto carbono são susceptíveis a retenção de austenita após têmpera. A determinação quantitativa da austenita retida é de grande importância para as propriedades mecânicas do aço. Métodos experimentais usualmente aplicados para quantificar a austenita retida incluem difração de raios-X (DRX),⁽¹⁾ difração de nêutrons (DN),⁽²⁾ microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV),⁽³⁾ espectroscopia Mössbauer,⁽³⁻⁴⁾ medição dilatométrica⁽⁵⁾ e medição magnética.⁽⁶⁻⁸⁾ De acordo com Zhao et al.,⁽⁸⁾ quantificações dilatométrica e MO/MEV apresentam baixa exatidão. Medições Mössbauer e magnética apresentam alta exatidão, enquanto análises por DRX e DN apresentam exatidão intermediária.

No caso da quantificação magnética, a fração volumétrica da fase ferromagnética (martensita) é a razão entre a saturação magnética da amostra analisada pela saturação magnética intrínseca da fase magnética ($m_{s(i)}$).⁽⁹⁾ Para algumas aplicações, encontrar o $m_{s(i)}$ da fase ferromagnética é uma tarefa muito difícil. Por exemplo, Heimendahl e Thomas⁽¹⁰⁾ determinaram o valor de 160.4 emu/g para a α' induzida pela deformação a frio em aço inox austenítico AISI 304, que foi usado para quantificar essa fase.^(11,12) Tavares et al.⁽¹³⁾ encontraram o valor de 133 A²m/kg para a fase ferrítica no aço inox duplex UNS S31803 (2205). A saturação magnética intrínseca da fase ferromagnética geralmente depende da sua composição química. A quantificação pela medição magnética é somente possível se a saturação magnética da fase ferromagnética $m_{s(i)}$ não mudar significativamente com as proporções das fases. No presente artigo, a austenita retida do aço alto carbono ligado ao cromo, temperado e revenido para bolas de moagem usada em indústria mineradora foi quantificada pelos métodos de difração de raios-X e de saturação magnética. O efeito da temperatura de revenimento e do resfriamento subzero na fração volumétrica da austenita foi avaliado.

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Um aço alto carbono ligado ao cromo (composição mostrada na Tabela 1) foi forjado na faixa de 1120-950°C e resfriado para as temperaturas de têmpera: 880°C, 810°C ou 750°C. A têmpera foi realizada em solução aquosa a 50-60°C. Então as amostras temperadas a 810°C foram revenidas na faixa de 220-600°C logo após a têmpera. As amostras temperadas a 750°C e 880°C foram revenidas somente a 220°C, logo após a têmpera. A Tabela 2 mostra a identificação das amostras usadas neste trabalho. As amostras identificadas com a letra “N” foram mergulhadas em nitrogênio líquido (-196°C) uma semana após os tratamentos térmicos de têmpera e revenido.

Tabela 1. Composição química do aço estudado.

%C	%Si	%Mn	%S	%P	%Cr	%Nb	%Mo
0,93	0,21	0,69	0,004	0,013	0,68	0,032	0,140

Tabela 2. Identificação das amostras produzidas.

Temperatura de têmpera (°C)	Temperatura de revenido (°C)	Identificação
750°C	220	A1 / A1N
880°C	220	B1 / B1N
810°C	220	C1 / C1N
	270	C3 / C3N
	320	C5 / C5N
	400	C7
	450	C9
	500	C11
	550	C13
	600	C15

A medição magnética foi conduzida em um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) em temperatura ambiente com campo máximo aplicado de 800 KA/m, por um tempo constante de 1ms e o tempo total de medição de 10 minutos. A saturação magnética e a força coercitiva foram obtidas dos ciclos de histerese. As amostras A1, B1, C1, C2, C3 e C4 foram medidas em VSM, imersas em nitrogênio líquido (-196°C) e medidas novamente. Análises termomagnéticas de 25°C até -196°C foram conduzidas em um Sistema de Medição de Propriedades Físicas.

Amostras para microscopia ótica foram preparadas por procedimentos usuais de lixamento e polimento. As amostras foram atacadas por nital 2%.

A quantificação por difração de raios-X foi conduzida usando um difratômetro PHILIPS®, modelo X'Pert Pro, em modo contínuo de varredura, com passo angular de 0,02°, tempo de contagem de 3s e intervalo angular em 2θ de 45°-125°. Foi usada radiação CoKα (1.7890 Å) com 40KV e 40mA.

A fração volumétrica das fases austenita (γ) e martensita (α) foram obtidas pelo método da comparação direta, usando as seguintes equações:⁽¹⁴⁾

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}} = \frac{K_{\alpha} C_{\alpha}}{K_{\gamma} C_{\gamma}} \quad (1)$$

$$K_{M,\gamma} = \frac{1}{v^2} \left[|F|^2 m \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \left(\frac{e^{-2M}}{2\mu} \right) \quad (2)$$

$$C_{\alpha} + C_{\gamma} = 1 \quad (3)$$

Onde: v é o volume da célula unitária de cada fase, F é o fator de estrutura, m é o fator multiplicador, θ é o ângulo de reflexão do pico analisado, e^{-2M} é o fator Debye-Waller e μ é o coeficiente de absorção de cada fase. Os picos difratados correspondem aos planos de cada fase que são comparados todos contra todos. O valor médio de todos os picos difratados comparados foi calculado para minimizar o efeito da direção preferencial. Os picos analisados foram: (111)_A, (110)_M, (200)_A, (200)_M, (220)_A, (211)_M, (311)_A, (222)_A, e (220)_M, exceto para amostra B1, onde a reflexão (222)_γ não estava presente.

RESULTADOS

As Figuras 1(a) e (b) mostram ilhas de austenita retida em amostras temperadas e revenidas a 220°C.

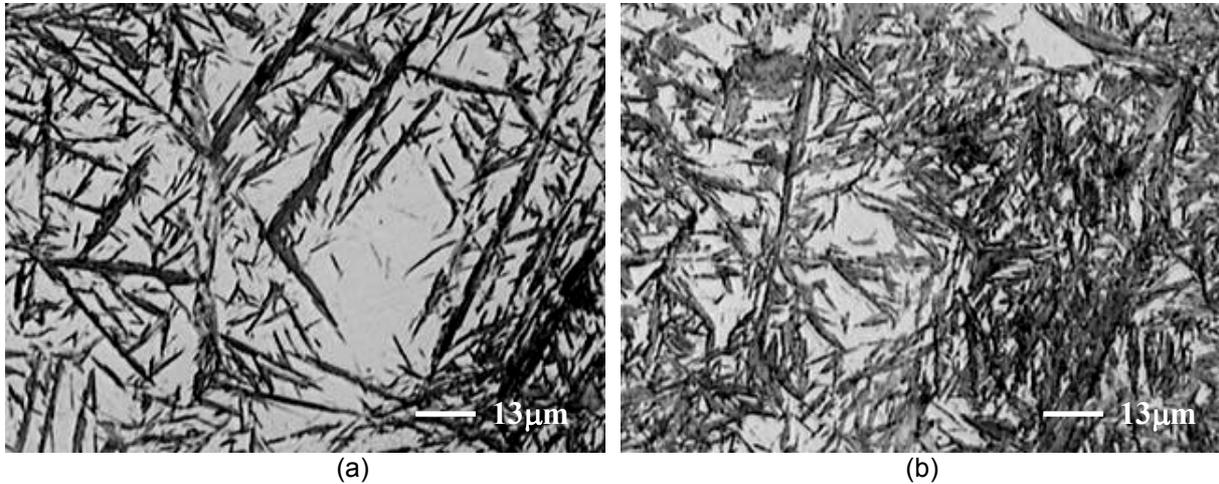


Figura 1. Microestruturas das amostras B1 (a) e C1(b).

A Figura 2 mostra os difratogramas das amostras A1, B1 e C1, que foram revenidas a 220°C após têmpera a 750°C, 880°C e 810°C, respectivamente. A Figura 3 compara os difratogramas das amostras temperadas a 810°C e revenidas a 220°C (C1), 270°C (C3) e 320°C (C5). Essa Figura confirma que a quantidade de austenita retida decresce com a temperatura de revenimento e mostra que a amostra revenida a 320°C não apresenta nenhum pico de difração de austenita.

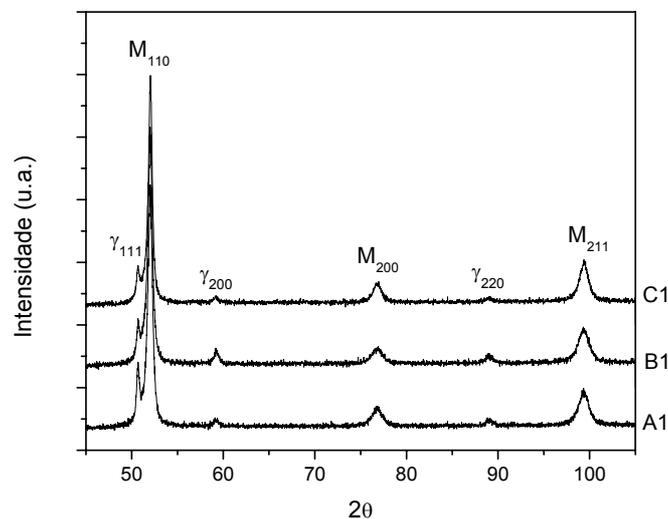


Figura 2. Comparação dos difratogramas das amostras A1, B1 e C1

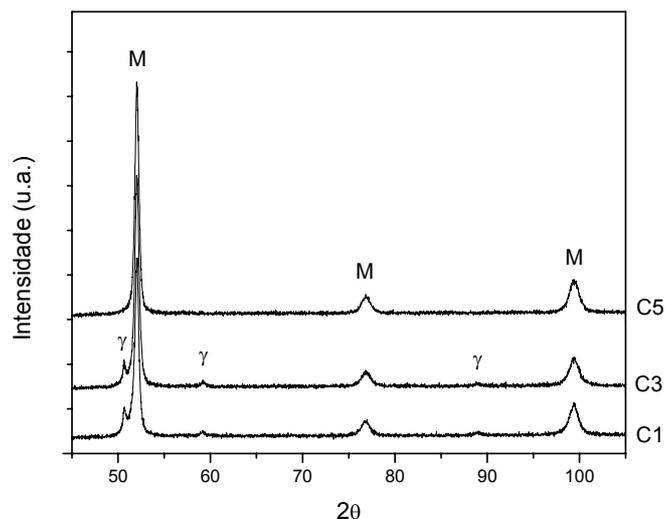


Figura 3. Comparação dos difratogramas das amostras C1, C3 e C5.

As Figuras 4(a) e 4(b) mostram curvas de análises termomagnéticas das amostras B1 e C1, respectivamente. Embora a temperatura M_s estimada desse aço seja cerca de 115°C , a austenita da amostra B1 inicia sua transformação por resfriamento somente próximo a -15°C . Essa é uma característica da estabilização da austenita descrita por Verhoeven.⁽¹⁵⁾ Se a transformação $\gamma \rightarrow M$ é interrompida em algum ponto entre M_s e M_f e mantida por um longo período nessa temperatura, o reinício da transformação por resfriamento será retardado. Na amostra C1 alguma estabilização também ocorreu, visto que a transformação se torna mais intensa somente abaixo de -13°C .

A transformação $\gamma \rightarrow M$ termina a -150°C e a -140°C nas amostras B1 e C1, respectivamente. Todavia, a Figura 5 mostra que a amostra C1N, que foi resfriada a -196°C , ainda apresenta quantidade considerável de austenita retida. Isso é outra característica da estabilização da austenita.⁽¹⁵⁾ Após algumas horas a temperatura ambiente e revenida a 220°C a quantidade de austenita retida transformada sob resfriamento subzero decresce.

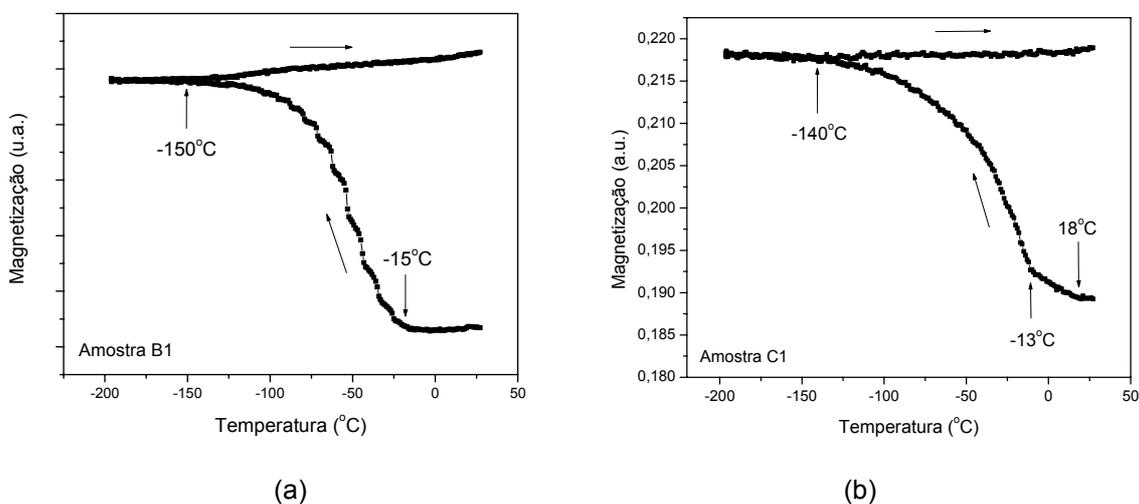


Figura 4. Curvas de análise termomagnética das amostras B1(a) e C1(b).

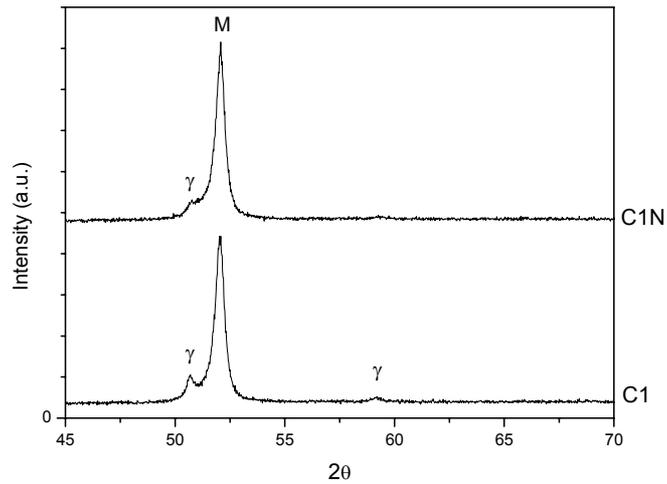


Figura 5. Comparação dos difratogramas das amostras C1 e C1N.

A Figura 6 mostra as curvas de magnetização das amostras C1, C3 e C5. A Figura 7 mostra o comportamento da saturação magnética versus a temperatura de revenido para as amostras temperadas a 810°C. O aumento da saturação magnética com imersão em nitrogênio líquido é devido a transformação parcial da austenita retida. O resultado da Figura 7 sugere que o aumento da temperatura de revenimento de 220°C para 270°C aumenta o efeito da estabilização da austenita. O resfriamento em nitrogênio líquido converte cerca de 63% da austenita presente na amostra revenida a 220°C (compare os resultados de C1 e C1N), enquanto somente 14% da austenita presente na amostra revenida a 320°C é convertida sob resfriamento subzero.

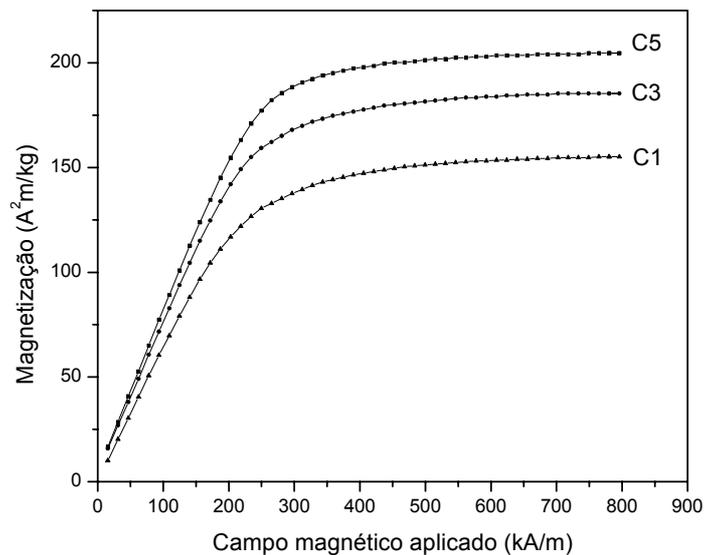


Figura 6. Curvas de magnetização das amostras C1, C3 e C5.

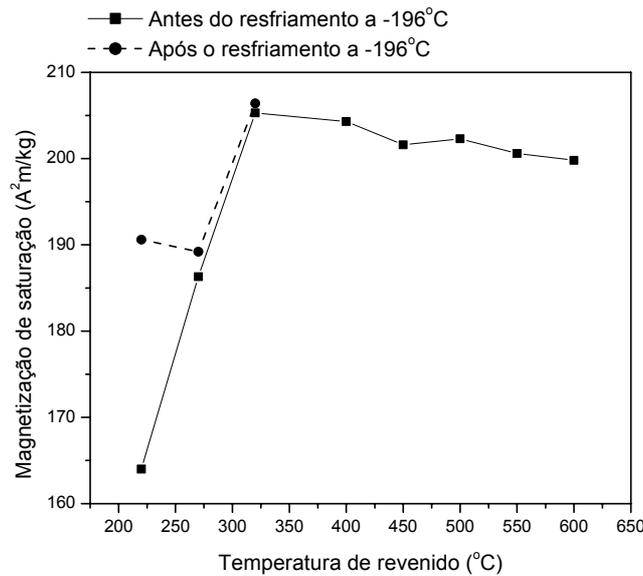


Figura 7. Variação da magnetização de saturação com a temperatura de revenido de amostras temperadas a partir de 810°C.

A amostra revenida a 320°C (C5) apresenta quantidade muito pequena de austenita retida na microestrutura, não identificada por difração de raios-X (Figura 3). Amostras revenidas a 400°C ou mais não apresentam austenita na microestrutura.

O valor m_s de 206.4 Am²/kg da amostra C5N (temperada a 810°C, revenida a 320°C e resfriada em nitrogênio líquido) foi usado para quantificar a martensita e a austenita das amostras temperadas e revenidas a 220°C, 270°C e 320°C usando as equações:

$$C_M = \frac{m_s (Am^2 / kg)}{206.4 (Am^2 / kg)} \quad (4)$$

$$C_\gamma = 1 - C_M \quad (5)$$

Onde m_s é a saturação magnética da amostra analisada. O valor 206.4 Am²/kg foi tomado como o valor $m_{s(i)}$ da fase martensítica, considerando que a matriz martensítica das amostras revenidas em temperaturas menores que 320°C todas apresentam composição similar e ainda o mesmo valor $m_{s(i)}$.

É importante observar que o comportamento mostrado na Figura 7 é o oposto do observado no aço inoxidável martensítico AISI 420 com 13%Cr,⁽¹⁶⁾ onde as reações de revenido provocaram um aumento de m_s . Nesse caso, a matriz fica mais ferromagnética devido à precipitação dos carbonetos de cromo que promovem o empobrecimento deste elemento na matriz. O resultado foi o aumento de m_s porque o cromo dissolvido diminui o momento magnético do ferro. No presente caso, o revenimento acima de 320°C promove a precipitação de quantidade crescente de Fe₃C, que é menos ferromagnético que a matriz martensítica. Embora a redução da quantidade de carbono em solução sólida na matriz martensítica também tende a aumentar o momento magnético do ferro, o comportamento geral das ligas é a redução de m_s .

A Tabela 3 mostra os resultados da quantificação da fração volumétrica de austenita pelos métodos de saturação magnética e por difração de raios-X. Por ambos os métodos a fração volumétrica de austenita (C_γ) foi maior na amostra temperada na temperatura mais alta (880°C). É interessante notar que a quantificação por difração de raios-X provê resultados de 0.06-0.07 menores que por medição magnética nas amostras A1, B1 e C1. Todavia, em amostras onde a austenita foi parcialmente transformada pelo resfriamento subzero (C1N) ou revenida a 270°C a quantificação por difração de raios-X indicou resultados 0.3-0.4 maiores que na medição magnética.

Tabela 3. Resultados da quantificação de fases por DRX e medidas magnéticas.

Temperatura de têmpera (°C)	Temperatura de revenido (°C)	Identificação da amostra	Fração volumétrica de austenita (C_γ)	
			DRX	Magnetismo
750	220	A1	0.162	0.219
		A1N	-	0.097
880	220	B1	0.202	0.275
		B1N	-	0.089
810	220	C1	0.138	0.205
		C1N	0.112	0.076
	270	C3	0.128	0.097
		C3N	-	0.083
	320	C5	0.0	0.005
		C5N	-	0.0
400	C7	0.0	0.0	

CONCLUSÕES

Quantificações da austenita retida em aço alto carbono microligado ao cromo temperado e revenido foram conduzidas por medições magnéticas e por difração de raios-X (DRX). Para as amostras temperadas a 880°C, 810°C e 750°C, a fração volumétrica de austenita está na faixa de 0.275 to 0.205 pelo método magnético e de 0.138 to 0.202 por análise DRX. A austenita retida transforma-se parcialmente em martensita sob resfriamento abaixo de -150°C. Alguma austenita retida permanece sem transformação devido à estabilização da austenita. O aumento da temperatura de revenimento de 220°C para 270°C reduz a quantidade de austenita, mas aumenta o efeito de estabilização da austenita em resfriamento subsequente. A magnetização intrínseca da martensita ferromagnética adotada nesse trabalho na quantificação de fase foi 206.4 A²m/kg. O aumento da temperatura de revenimento acima de 320°C decresce ligeiramente o valor de m_s . A amostra revenida a 320°C apresenta quantidade muito pequena de austenita retida (<1%), somente detectável pelo método da saturação magnética.

REFERÊNCIAS

- 1 D.S. Leem, Y. D. Lee, J. H. Jun, C. S. Choi, Scripta Materialia, **45** (2001) 767.
- 2 M. Bouet, J. Root, E. Es-Sadiki, Mater. Sci. Forum **284-286** (1998) 319.
- 3 P. Jacques, X. Cornet, Ph. Harlet, J. Ladrière, F. Delannay, Metall. Trans. **29A** (1998) 2383.
- 4 J. H. Ladrière, X. J. He, Mater. Sci. Eng. **77** (1986) 133.
- 5 A. Ali, M. Ahmed, F. H. Hashimi, A. Q. Khan. Metall. Trans. **24A** (1993) 2145.
- 6 W. Bleck, K. Hulka, K. Papamentellos, Mater. Sci. Forum **284-286** (1998) 327.
- 7 S.V. Gladkovskii, Yu. V. Kaletina, A.M. Filippov, A. Yu. Kaletin, V.M. Schastlivtsev, E.A. Ishina, I.N. Veselov, The Ph. of Met. and Metall. **87**(3) (1999) 253.
- 8 L. Zhao, N.H. van Dijk, E. Brück, J. Sietsma, S. van der Zwaag, Mater. Sci. And Eng. **A313** (2002) 145.
- 9 B.D. Cullity, Introduction to magnetic materials. Massachusetts - USA: Addison-Wesley Publishing Company, 1992. XXX p.
- 10 M. von Heimendahl and G. Thomas, Trans. TMS-AIME **230** (1964) 1520.
- 11 P. L. Mangonon, G. Thomas, Metall. Trans. **1**, (1970) 1587.
- 12 S. S. M. Tavares, S. Miraglia, D. Fruchart, Journal of Alloys and Compounds **307** (2000) 311.
- 13 S.S.M. Tavares, J. M. Neto, M. R. da Silva, P. D. Pedroza, J. R Teodósio, S. Pairis, J. of Alloys and Compounds **351**(1-2) (2003) 283.
- 14 B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction. Massachusetts - USA: Addison-Wesley Publishing Company, 1956. 514 p.
- 15 J. D. Verhoeven, "Fundamentals of Physical Metallurgy", Iowa, USA, 1975, pp. 457-511.
- 16 S.M. Tavares, D. Laborie, S. Miraglia, D. Fruchart, Journal of Alloys and Compounds **32** (2000) 307.