

ESTUDO DILATOMÉTRICO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE EM AÇOS MARAGING DAS SÉRIES 300 E 350¹

Leandro Gomes de Carvalho²
Margareth Spangler Andrade³
Angelo Fernando Padilha⁴

Resumo

Este trabalho tem como objetivo estudar as influências das taxas de aquecimento e de resfriamento, assim como do teor de elementos de liga, nas transformações de fase que ocorrem nos aços maraging das séries 300 e 350. Foram realizados ensaios dilatométricos com três taxas de aquecimento e resfriamento (1, 10 e 28 °C/s) entre a temperatura ambiente e 900°C, em três corridas diferentes de aços maraging (uma corrida de aço maraging 300 e duas corridas de maraging 350). As transformações de fases estudadas foram: transformação da austenita em martensita, precipitação de compostos intermetálicos e reversão da martensita para austenita. Os resultados obtidos foram comparados com resultados da literatura e evidenciaram influências significativas tanto do teor elementos de liga como das taxas de aquecimento/resfriamento nas temperaturas de início e término das transformações de fase estudadas.

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

DILATOMETRIC STUDY OF PHASE TRANSFORMATIONS OCCURRING IN MARAGING STEELS GRADES 300 AND 350

Abstract

This work aims to study the influences of the heating and cooling rates, as well as the content of alloying elements, on the phase transformations that occur in the maraging steel series 300 and 350. Dilatometric essays were performed using three rates of heating and cooling (1, 10 and 28 °C/s) between room temperature and 900°C in three different charges of maraging steels (a charge of maraging steel 300 and two charges of maraging 350). The following phase transformations were studied: the transformation of austenite to martensite, the precipitation of intermetallic compounds and the reversion of martensite to austenite. The obtained results were compared with literature results and showed significant influences of both the content of alloying elements and the heating/cooling rates on the temperatures of initiation and completion of the studied phase transformations.

Key words: Maraging steels; Phase transformations, Dilatometry.

¹ Contribuição técnica ao 66^o Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Físico, Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, SP.

³ Dra., Pesquisadora da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

⁴ 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, desenvolvidos a partir do final dos anos 1950.⁽¹⁻³⁾ Esses aços são usados numa grande variedade de aplicações que vão desde matrizes para moldes de injeção de plásticos até em tecnologias aeroespacial e nuclear, bem como em aplicações industriais onde há a necessidade de materiais com alta resistência mecânica e boa tenacidade.^(4,5) Os aços maraging comerciais são classificados de acordo com o limite de resistência mecânica (LR) em ksi atingido após o tratamento térmico de envelhecimento.⁽¹⁾ A composição química nominal dessas ligas e os respectivos níveis de resistência mecânica estão sumarizados na Tabela 1, apresentada em seguida.⁽³⁾

Tabela 1 – Composição nominal dos aços maraging (% massa)

| Aço | Ni | Co | Mo | Ti | Al | Mn | Si | C | L.R. (MPa) |
|------------|----|-----|-----|-----|------|----------|----------|----------|------------|
| 18Ni (200) | 18 | 8,5 | 3,3 | 0,2 | 0,10 | 0,10 max | 0,10 max | 0,03 max | 1400 |
| 18Ni (250) | 18 | 8,0 | 4,8 | 0,4 | 0,10 | 0,10 max | 0,10 max | 0,03 max | 1700 |
| 18Ni (300) | 18 | 9,0 | 4,8 | 0,7 | 0,10 | 0,10 max | 0,10 max | 0,03 max | 2000 |
| 18Ni (350) | 18 | 12 | 4,2 | 1,5 | 0,10 | 0,10 max | 0,10 max | 0,03 max | 2400 |
| 13Ni (400) | 13 | 15 | 10 | 0,2 | - | 0,10 max | 0,10 max | 0,03 max | 2800 |

O ciclo tradicional de tratamentos térmicos aplicado aos aços maraging, visando atingir altos níveis de resistência mecânica, envolve uma etapa de solubilização ou austenitização por volta de 820°C (1.500°F) com resfriamento ao ar, seguida de envelhecimento por volta de 480°C (900°F). Durante o resfriamento a estrutura cúbica de faces centradas da austenita se transforma na estrutura cúbica de corpo centrado da martensita por meio de cisalhamento de natureza não difusional, sem a decomposição nas fases de equilíbrio. A estrutura martensítica em ripas formada após o tratamento térmico de solubilização é caracterizada por uma matriz supersaturada de elementos de liga, contendo alta densidade de defeitos cristalinos, especialmente de discordâncias.⁽²⁾

Na etapa de envelhecimento, a precipitação de compostos intermetálicos inicia-se pela segregação de Mo e Ti nas discordâncias, formando aglomerados (*clusters*) ou zonas coerentes durante o envelhecimento.^(6,7) O cobalto tem um papel fundamental nesse processo, já que ele diminui a solubilidade de molibdênio na matriz martensítica.⁽⁸⁾ A nucleação e o crescimento dos precipitados durante o envelhecimento são acelerados pela alta densidade de discordâncias.^(7,9)

Há alguma controvérsia na literatura sobre a natureza dos precipitados endurecedores nos aços maraging. A maioria das pesquisas indica que a formação de precipitados Ni₃X (X=Ti,Mo) ocorre durante o envelhecimento, enquanto que fases mais estáveis Fe-Mo (Fe₂Mo ou Fe₇Mo₆) aparecem depois de um longo tempo de envelhecimento.^(1,7) A dissolução de precipitados Ni₃X (X=Ti,Mo) e a formação de precipitados Fe-Mo durante o super-envelhecimento causam o enriquecimento em níquel da matriz martensítica.^(2,10,11) Regiões com alto teor de níquel são sítios preferenciais para a nucleação da austenita, pois o níquel atua como elemento estabilizante da austenita diminuindo a temperatura de início da transformação (reversão) da martensita para a austenita.^(12,13)

A técnica de dilatométrica tem sido utilizada no estudo das transformações de fases de diversos tipos de aços,⁽¹⁴⁾ como por exemplo, nos aços inoxidáveis austeníticos 304⁽¹⁵⁾ e aços maraging.^(9,16,17) Esta técnica permite estudar a influência das taxas de aquecimento e resfriamento nas transformações de fase. Dessa forma, o objetivo principal deste trabalho é estudar as influências das taxas de aquecimento e de resfriamento, assim como do teor de elementos de liga, nas transformações de fase que ocorrem nos aços maraging das séries 300 e 350.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisadas três composições diferentes de aço maraging: uma corrida (A) da série 300 e duas corridas (B e C) da série 350. As três corridas encontravam-se no estado solubilizado e usinados com a geometria de barras forjadas cilíndricas. Na Tabela 2 em seguida são apresentadas as composições químicas das três corridas pesquisadas.

Tabela 2: Composição química (% em massa) das corridas pesquisadas

| Elemento/Corrida | Maraging 300 Corrida A | Maraging 350 Corrida B | Maraging 350 Corrida C |
|------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Ni | 18,69 | 18,16 | 17,79 |
| Co | 8,99 | 11,92 | 11,85 |
| Mo | 5,01 | 4,81 | 4,83 |
| Ti | 0,80 | 1,22 | 1,46 |
| Al | 0,086 | 0,074 | 0,088 |
| Cr | 0,013 | 0,024 | 0,045 |
| Si | 0,015 | 0,020 | 0,035 |
| Mn | 0,019 | 0,029 | 0,021 |
| P | 0,0026 | 0,0019 | 0,0028 |
| S | 0,0030 | 0,0030 | 0,0025 |
| C | 0,0010 | 0,0030 | 0,0025 |
| N | 0,00015 | 0,00020 | 0,00070 |

Foram usinados corpos de prova cilíndricos com 2 mm de diâmetro e 12 mm de comprimento na secção transversal e direção radial da barra cilíndrica de cada corrida. Os ensaios foram realizados em um dilatômetro de têmpera, conforme os seguintes ciclos térmicos:

- aquecimento a 1°C/s até 900°C, tempo de permanência de 3 minutos, seguido de resfriamento a 1°C/s;
- aquecimento a 10°C/s até 900°C, tempo de permanência de 3 minutos, seguido de resfriamento a 10°C/s;
- aquecimento a 28°C/s até 900°C, tempo de permanência de 3 minutos, seguido de resfriamento a 28°C/s.

O aquecimento foi feito em baixo vácuo e o resfriamento sob fluxo de hélio. Foram realizadas medidas de variação do comprimento (ΔL) em função da temperatura durante o ciclo térmico de aquecimento e resfriamento.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é apresentada uma curva dilatométrica típica do ciclo completo de aquecimento e resfriamento, com as indicações das temperaturas de transformação.

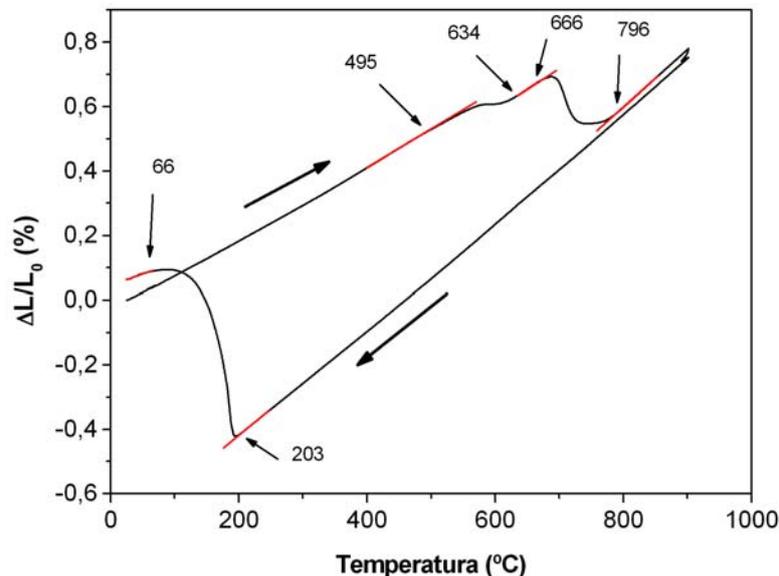


Figura 1: Curva dilatométrica de aquecimento e resfriamento para a corrida B, taxa de 1°C/s.

As temperaturas de início e fim de transformação de fases, assim como a variação do tamanho do corpo de prova durante as transformações de fases foram estimadas a partir de retas tangentes onde há o desvio da linearidade das curvas dilatométricas.^(14,16,17) Nas Figuras 2 e 3 apresentadas em seguida, a contração devida à precipitação é denotada por C_P enquanto C_A é a contração causada pela reversão da martensita para a austenita e e_M é a expansão originada da transformação martensítica, parâmetros que serão utilizados na análise comparativa.

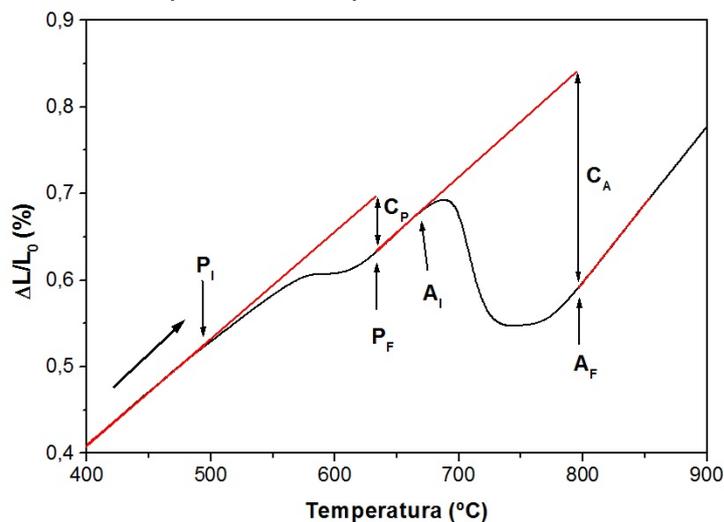


Figura 2: Transformações de fase durante o aquecimento.

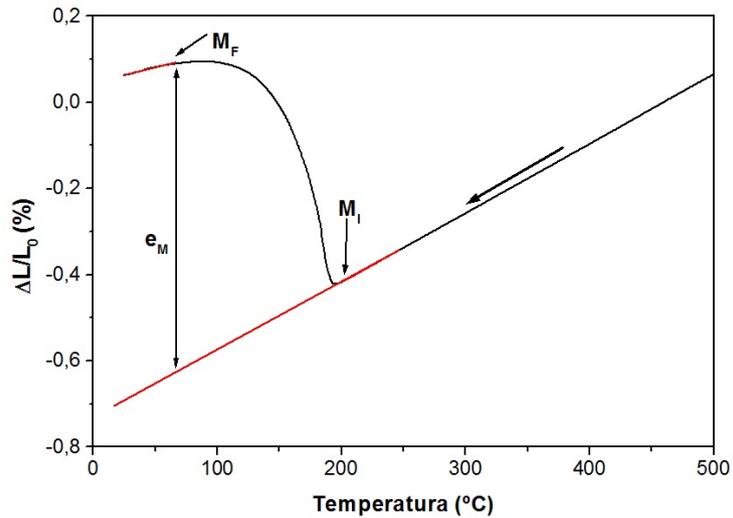


Figura 3: Transformação martensítica durante o resfriamento.

Os resultados dos experimentos serão apresentados e discutidos na seguinte sequência: precipitação, reversão da martensita para a austenita, transformação martensítica e estado final do corpo de prova.

As Figuras 4 e 5 apresentam a influência da taxa de aquecimento na variação de comprimento (Figura 4) e nas temperaturas de início e fim de precipitação (Figura 5) para as três composições estudadas.

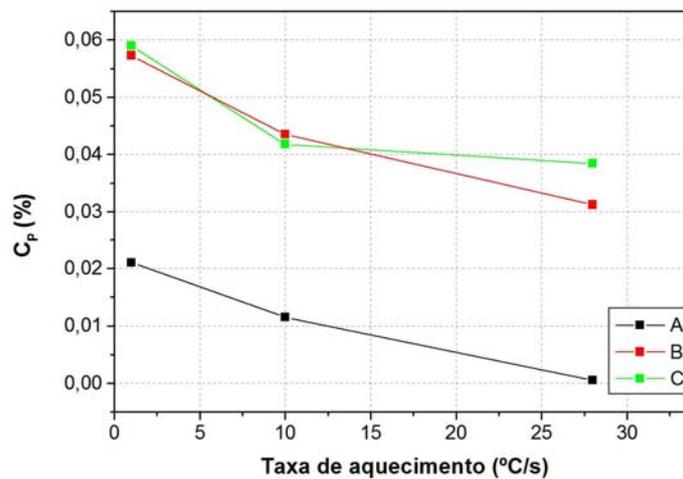


Figura 4: Contração do corpo de prova durante a precipitação em função da taxa de aquecimento para as três corridas pesquisadas.

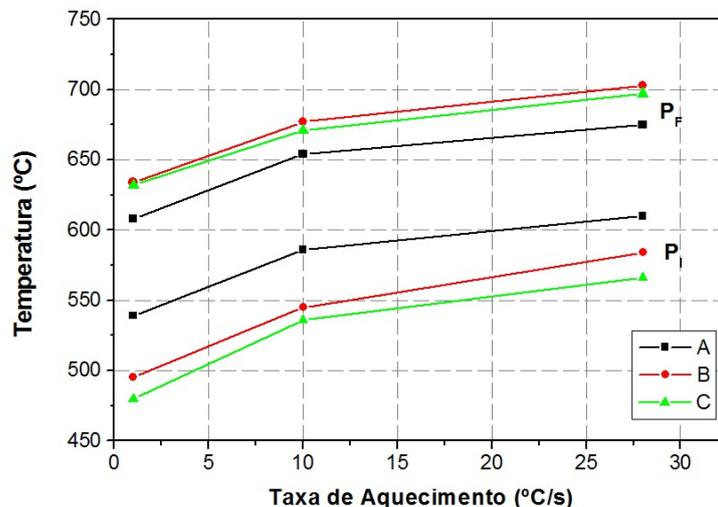


Figura 5: Temperatura de início (P_i) e término (P_F) de precipitação versus taxa de aquecimento para as três corridas pesquisadas.

A contração que ocorre durante a precipitação de compostos intermetálicos (vide Figura 4) é causada pela diminuição de elementos de liga na matriz.⁽¹⁸⁾ O menor teor de cobalto e titânio da corrida A (maraging 300) acarretam a formação de menor quantidade de compostos intermetálicos.⁽²⁾ Além disto, a corrida A apresenta uma faixa mais estreita de temperaturas entre o início e o término de precipitação, em comparação com as corridas B e C (maraging 350). Teores maiores de titânio propiciam a formação de mais compostos intermetálicos, assim como diminui a temperatura de início de precipitação, no caso da corrida C em comparação com a corrida B. Nas três corridas foi observado que o aumento da taxa de aquecimento retarda o início da precipitação e diminui a formação de compostos intermetálicos.^(16,17)

Os resultados referentes à transformação (reversão) de martensita em austenita são apresentados nas Figuras 6 e 7. Na Figura 6 é apresentada a influência da taxa de aquecimento na variação de comprimento (contração), enquanto a Figura 7 apresenta a influência da taxa de aquecimento nas temperaturas de início (A_i) e término (A_F) de reversão da martensita para austenita.

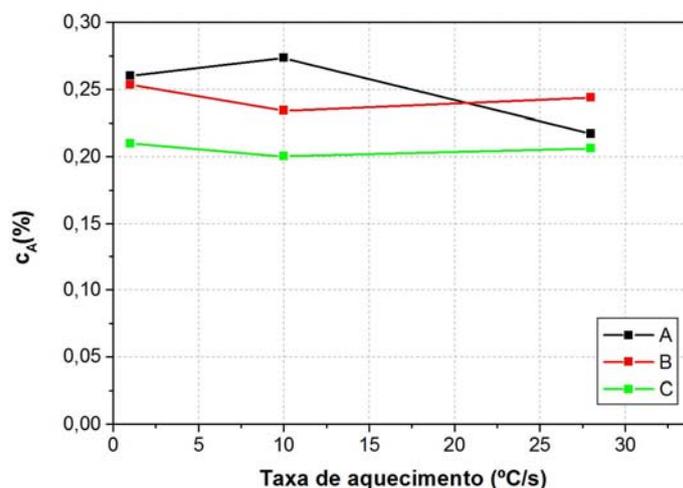


Figura 6: Contração do corpo de prova devido à reversão da martensita para austenita versus taxa de aquecimento para as corridas pesquisadas.

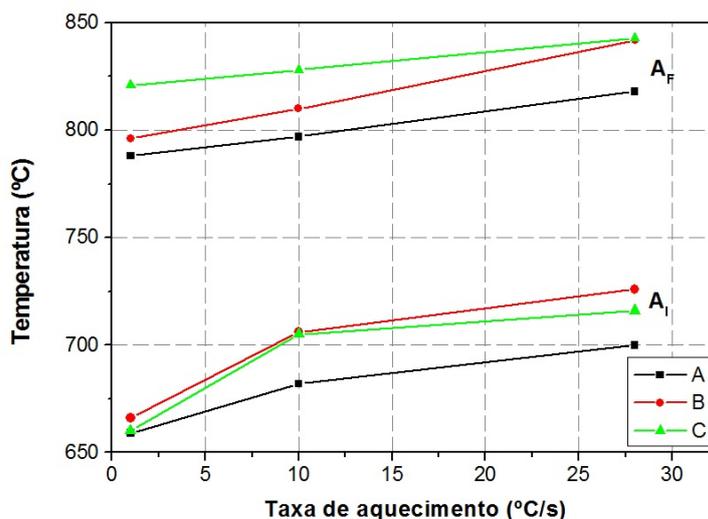


Figura 7: Temperaturas de início (A_I) e término (A_F) de reversão da martensita para a austenita versus taxa de aquecimento para as corridas pesquissadas.

A contração observada durante a reversão (Figura 6) ocorre devido à transformação de uma estrutura de menor empacotamento (CCC) para outra de maior fator de empacotamento (CFC). Nas três corridas foi observado (vide Figura 7) que o aumento da taxa de aquecimento retarda o início da reversão da martensita (CCC) para a austenita (CFC).^(14,15) A contração nas três corridas estudadas mostrou-se pouco dependente da taxa de aquecimento. Os resultados sugerem que o aumento do teor de cobalto e a diminuição do teor de molibdênio retardam a temperatura de início de reversão para austenita.^(12,13) Por outro lado, o fim da transformação parece ser mais dependente do teor de níquel, ou seja, o aumento do teor de níquel diminui a temperatura de término de reversão para a austenita.

Os resultados referentes à transformação martensítica são sumarizados nas Figuras 8 e 9. Enquanto a Figura 8 apresenta o efeito da taxa de resfriamento na expansão, a Figura 9 mostra o efeito da taxa de resfriamento nas temperaturas de início (M_I) e fim (M_F) de transformação.

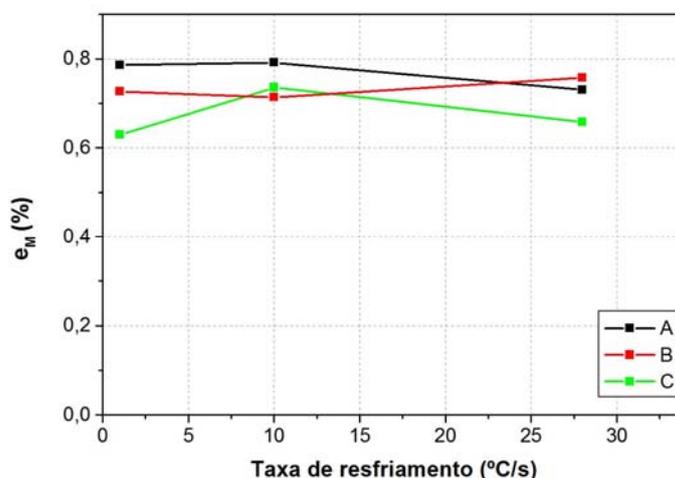


Figura 8: Expansão do corpo de prova durante a transformação martensítica em função da taxa de resfriamento para as corridas pesquissadas.

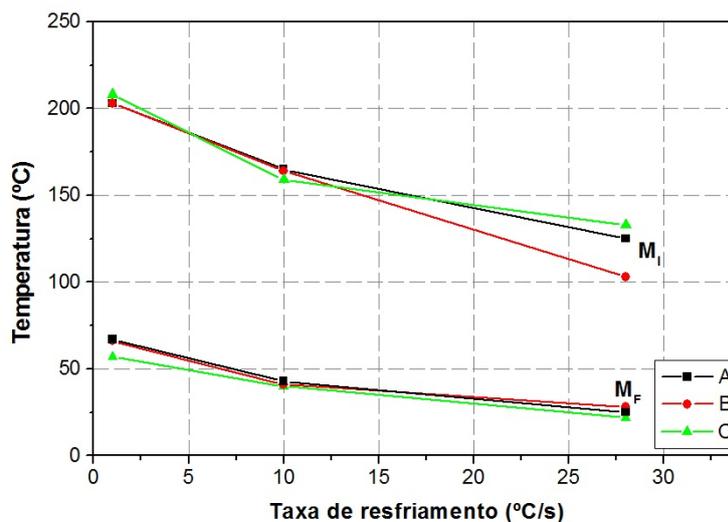


Figura 9: Temperaturas de início (M_I) e término (M_F) da transformação martensítica versus taxa de aquecimento para as corridas pesquisadas.

A Figura 8 evidencia que a variação de volume causada pela transformação martensítica mostrou-se pouco dependente da taxa de resfriamento e mesmo da composição química. Por outro lado, a Figura 9 sugere que a taxa de resfriamento tenha maior influência nas temperaturas de início e fim de transformação do que as variações de composição química nas corridas estudadas. A expansão do corpo de prova durante a transformação martensítica ocorre devido à mudança de estrutura cristalina.

A Figura 10 mostra o efeito do aumento da taxa de aquecimento e resfriamento sobre o tamanho final do corpo de prova.

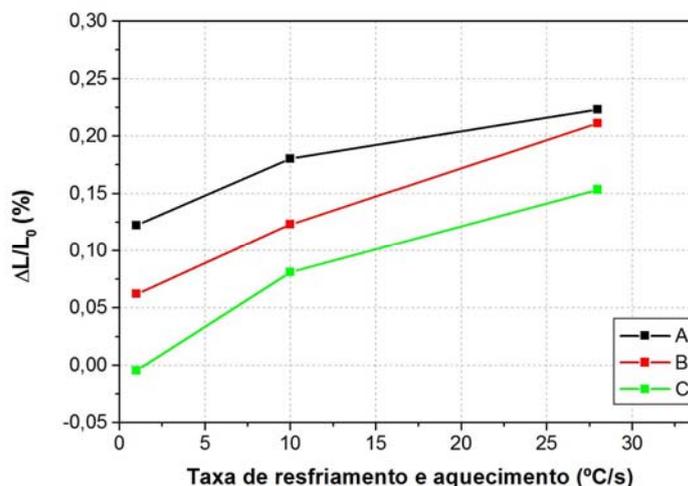


Figura 10: Variação do comprimento do corpo de prova após o ciclo térmico em função da taxa de aquecimento e resfriamento para as corridas pesquisadas.

A Figura 10 também dá uma visão geral da estabilidade dimensional das três corridas em função das taxas de resfriamento e aquecimento.



4 CONCLUSÕES

Os experimentos realizados neste trabalho permitem as seguintes conclusões:

- a) as transformações de fase estudadas (precipitação, reversão da martensita para austenita e transformação martensítica) foram retardadas pelo aumento das taxas de aquecimento (caso da precipitação e da reversão da martensita) ou de resfriamento (caso da transformação martensítica);
- b) a precipitação de compostos intermetálicos durante o aquecimento causa contração do corpo de prova;
- c) as temperaturas de início e de término de precipitação mostraram-se fortemente dependentes da composição química, especialmente de variações nos teores de titânio e cobalto;
- d) as temperaturas de início e de término de reversão da martensita para austenita mostraram-se fortemente dependentes tanto da taxa de aquecimento como da composição química;
- e) a contração que ocorre durante a reversão da martensita mostrou-se, nas três corridas estudadas, pouco dependente da taxa de aquecimento e mais dependente da composição química da corrida;
- f) as temperaturas de início e fim da transformação martensítica mostraram-se, para as corridas estudadas, mais fortemente dependentes da taxa de resfriamento do que da composição química.

Agradecimentos

Os autores agradecem à EPUSP e ao CETEC (MG) pelas facilidades experimentais oferecidas, ao CTM-SP pelo financiamento do projeto e ao pesquisador Nilton J. L. Oliveira pelo apoio nos ensaios dilatométricos. Leandro Gomes de Carvalho agradece ao CTM-SP pela bolsa de mestrado recebida. 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 a Bolsa de Incentivo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Tecnológico.

REFERÊNCIAS

- 1 RAO, M. N. Progress in understanding the metallurgy of 18% nickel maraging steels. International Journal of Materials Research, v.11, p.1594-1607, 2006.
- 2 SCHMIDT, M.; ROHRBACH, K. Heat treatment of maraging steels. Metals Handbook, ASM, v. 4, 10th Edition. p. 219-228.
- 3 GARRISON Jr., W. M. Martensitic non-stainless steels: high strength and high alloy. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, p. 5197-5203, 2008.
- 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 SHA, W.; CERESO, A.; SMITH, G. D. W. Phase chemistry and precipitation reaction in maraging steels: Part I. Introduction and study of Co-containing C-300 steel. Metallurgical Transactions A, v.24, p. 1221-1232, June 1993.



- 7 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.
- 8 DECKER, R. F.; EASH, J. T.; GOLDMAN, A. J. 18% Nickel maraging steel. *Transactions of ASM*, v. 55, p. 58-76, 1962.
- 9 VISWANATHAN, U. K.; KUTTY, T. R. G.; GANGULY, C. Dilatometric technique for evaluation of the kinetics of solid-state transformation of maraging steel. *Metallurgical Transactions A*, v. 24, p. 2653-2656, 1993.
- 10 LI, X.; YIN, Z. Reverted austenite during in 18Ni(350) maraging steel. *Materials Letters*, v. 24, p. 239-242, 1995.
- 11 VISWANATHAN, U. K.; DEY, G. K.; SETHUMANDHAVAN, V. Effects of austenite reversion during overageing on the mechanical properties of 18Ni (350) maraging steel. *Materials Science and Engineering*, v. 398, p. 367-372, 2005.
- 12 PETERS, D. T. A Study of austenite reversion during aging of maraging steels. *Transactions of ASM*, v. 61, p. 62-74, 1968.
- 13 AHMED, M.; NASIM, I.; HUSAIN, S. W. Influence of nickel and molybdenum on the phase stability and mechanical properties of maraging steels. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 3, p.248-254, 1994.
- 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 SANTOS, T. F. A.; ANDRADE, M. S.; CASTRO, A. L. R. Efeito da taxa de aquecimento na reversão da martensita induzida por deformação em um aço inoxidável austenítico do tipo ABNT 304. *Revista Escola de Minas*, v. 62, p. 53-58, 2009.
- 16 KAPOOR, R.; BATRA, I. S. On the α' to γ 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.
- 17 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.
- 18 HABIBY, F.; SIDDIQUI, T. N.; HUSSAIN, H.; ULHAQ, A.; KHAN, A. Q. Lattice changes in the martensitic phase due to ageing in 18 wt% nickel maraging steel grade 350. *Journal of Materials Science*, v. 31, p. 305-309, 1996.