

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Fe-18%Ni-12%Co-4,9%Mo-1,5%Ti

G. C. S. Nunes<sup>1</sup>, V. Biondo<sup>1</sup>, M. C. Blanco<sup>3</sup>, P. W. C. Sarvezuk<sup>2</sup>, M. V. S. Nunes<sup>1</sup>,  
A. Paesano Jr.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Maringá

<sup>2</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná

<sup>3</sup>Universidad Nacional de Córdoba - Argentina

### RESUMO

*A liga Fe-18%Ni-12%Co-4,9%Mo-1,5%Ti foi preparada por fusão em forno a arco e submetida a diferentes tratamentos térmicos, tanto para solubilização na fase  $\gamma$  (austenita), seguida de resfriamento até temperatura ambiente, quanto para posterior “envelhecimento”. As amostras preparadas foram caracterizadas por difração de raios X (refinamento Rietveld) e espectroscopia Mössbauer. Os resultados revelaram que o resfriamento induz o sistema a uma transformação martensítica, cristalizando-o numa estrutura cúbica (martensita). Os parâmetros cristalográficos e os parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer são similares àqueles reportados na literatura para o aço Maraging-350. Os tratamentos térmicos de “envelhecimento” promoveram a formação de austenita revertida, em teores que variam com a temperatura e o tempo do tratamento.*

Palavras-chave: aço maraging, austenita, transformação martensítica, refinamento Rietveld, espectroscopia Mössbauer.

### INTRODUÇÃO

Aços Maraging constituem uma classe de aços de ultra-alta resistência mecânica. Possuem várias aplicações, que vão desde equipamentos esportivos a componentes industriais e aeronáuticos. São usados também como rotores de alta velocidade, em motores de histerese de ultracentrífugas <sup>(1,2)</sup>. Por estas aplicações são considerados materiais estratégicos e sua comercialização é controlada <sup>(3)</sup>.

O termo “Maraging” é atribuído tanto à matriz martensítica, quanto ao seu mecanismo de endurecimento por precipitação de compostos intermetálicos, quando submetido ao tratamento térmico de “envelhecimento”; portanto, do inglês: *mar* (de *martensite*) + *aging* (de envelhecimento) <sup>(1)</sup>.

Os principais elementos da composição do aço Maraging são o ferro, o níquel, o cobalto, o molibdênio e o titânio. Produzidos industrialmente, esses aços contêm baixíssimo teor de carbono, podendo ainda ter níveis igualmente mínimos de alumínio, nitrogênio, oxigênio, silício e enxofre em sua composição. Existem várias classes de aços Maraging, porém os mais utilizados são aqueles com 18% de Ni (séries 200, 250, 300 e 350) e 13% de Ni (série 400). Os números entre parênteses representam os limites de escoamento desses aços (em unidades de Ksi), que são obtidos após o tratamento térmico de envelhecimento. Cada série possui uma concentração específica dos outros elementos de liga <sup>(1,2)</sup>.

O objetivo do presente trabalho é o de estudar o efeito das condições de tratamento térmico de solubilização e envelhecimento usualmente reportadas na literatura para o aço Maraging-350, mas subtraindo o efeito dos elementos de liga citados anteriormente, presentes em pequenas quantidades no aço comercial. Neste sentido, a liga Fe-18%Ni-12%Co-1,5%Ti-4,9%Mo, cuja composição (em massa) reflete aquela da matriz do aço Maraging-350, foi preparada com alta pureza e processada termicamente em atmosfera não-reativa.

Amostras da liga tratada foram caracterizadas estruturalmente e quanto às propriedades hiperfinas. Os resultados obtidos foram comparados entre si e discutidos à luz de outros, reportados anteriormente para o aço Maraging-350.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

As amostras foram produzidas no Laboratório do Grupo de Materiais Especiais da Universidade Estadual de Maringá. Inicialmente, os precursores – i.e., Fe (99,97%), Co (99,99%), Ni (99,99%), Mo (99,95%) e Ti (99,95%) - foram pesados (perfazendo um total de ~10 g por amostra), respeitando-se a estequiometria estabelecida, e fundidos individualmente em um forno a arco (em atmosfera de argônio). A seguir, procedeu-se à junção de todos os metais da liga, baseados na seguinte sequência de fusões: Fe+Ti, Fe-Ti+Co, Ni+Mo e Fe-Ti-Co+Ni-Mo. Para maximizar a homogeneidade, as ligas foram refundidas ao menos três vezes. As peças resultantes foram cortadas na forma de lâminas e, então, submetidas aos

tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento. A solubilização foi realizada em um forno resistivo tubular, em fluxo (mínimo) de argônio de alta pureza (99,999%), na temperatura de 820°C e tempos de 1 h e 6 h. O envelhecimento foi realizado nas temperaturas 420°C, 480°C e 520°C, cada um por um período de 6 h, no mesmo aparato anterior. Após cada tratamento térmico, as lâminas foram lixadas com lixas de granulometria 100 e 400.

As amostras assim preparadas foram caracterizadas em temperatura ambiente por difração de raios X (geometria de Bragg-Brentano) e espectroscopia Mössbauer (geometria de transmissão), caracterização essa para a qual as lâminas foram adicionalmente afinadas (~70  $\mu\text{m}$ ) e novamente lixadas. Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro com tubo de cobre, no intervalo angular de 10° a 90°, varrido com passos de 0,02° e tempo de aquisição de 6 s por passo. A análise dos difratogramas valeu-se, preliminarmente, da comparação com dados cristalográficos reportados na literatura para as estruturas  $\gamma$  (f.c.c) e  $\alpha'$  (b.c.c) de um aço martensítico (i.e., fichas 00-052-0513 e 03-065-7752 do JCPDS-ICDD <sup>(5)</sup>). Posteriormente, os difratogramas foram refinados através do método Rietveld, considerando-se os grupos espaciais  $Im-3m$  e  $Fm-3m$ , associados respectivamente às fases martensita ( $\alpha'$ ) e austenita ( $\gamma$ ), eventualmente presentes nas amostras caracterizadas.

A espectroscopia Mössbauer foi conduzida em um espectrômetro operando com onda triangular de velocidade e raios gama de uma fonte de  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ , com atividade aproximada de 25 mCi. O equipamento foi calibrado com ferro metálico ( $\alpha\text{-Fe}$ ) em temperatura ambiente. Os espectros foram ajustados utilizando-se subespectros discretos, tendo como variáveis de ajuste o deslocamento isomérico ( $\delta$ ), a interação quadrupolar ( $\Delta$ ), o campo magnético hiperfino ( $B_{\text{hf}}$ ), a largura de linha ( $\Gamma$ ) e a área relativa da componente.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 1(a) mostra o difratograma refinado da amostra solubilizada por 1 h. Os picos observáveis correspondem à martensita e os parâmetros de rede obtidos no refinamento são mostrados na Tabela 1. Estes valores são consistentes com aqueles obtidos anteriormente para o aço Maraging-350 solubilizado <sup>(4)</sup>.

Pela tabela, percebe-se que no difratograma (não mostrado) da amostra solubilizada por 6 h foi identificada uma segunda fase, presente em pequena quantidade, cuja estrutura (*f.c.c*) e parâmetros de rede são compatíveis com a austenita. Esta estrutura é recorrentemente identificada em amostras solubilizadas ou envelhecidas de aço Maraging 350 <sup>(4)</sup>.

Tabela 01: Parâmetros de rede das fases identificadas e respectivas frações molares obtidos no refinamento.

| Amostra                      | Fases      | Parâmetro de Rede (Å) | Frações (%) |
|------------------------------|------------|-----------------------|-------------|
| 820°C / 1 h                  | Martensita | 2,8776                | 100         |
|                              | Austenita  | -                     | -           |
| 820°C / 6 h                  | Martensita | 2,8834                | 97,0        |
|                              | Austenita  | 3,6075                | 3,0         |
| 820°C / 6 h +<br>420°C / 6 h | Martensita | 2,8841                | 98,2        |
|                              | Austenita  | 3,6065                | 1,8         |
| 820°C / 6 h +<br>480°C / 6 h | Martensita | 2,8742                | 97,6        |
|                              | Austenita  | 3,5999                | 2,4         |
| 820°C / 6 h +<br>520°C / 6 h | Martensita | 2,8671                | 100         |
|                              | Austenita  | -                     | -           |

Na Fig.1(b) pode-se observar o difratograma da amostra solubilizada por 6 h e envelhecida a 480°C. Aqui também, verifica-se, além do padrão da martensita, a presença de pequenos picos adicionais, os quais pertencem à austenita. Os difratogramas das amostras solubilizadas por 6 h e envelhecidas a 420°C e 520°C (não mostrados) são similares ao da Fig. 1(b) e seu refinamento reproduz com proximidade os parâmetros de rede correspondentes às fases martensita e austenita obtidos para as outras amostras.

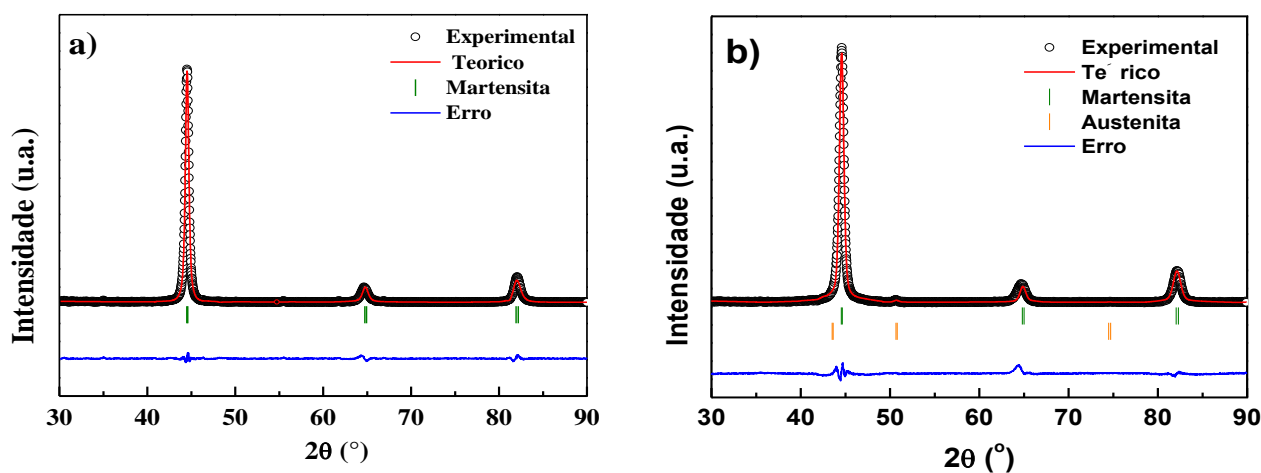


Figura 1: Difratogramas refinados das amostras solubilizada por 1 h (a) e solubilizada por 6 h e envelhecida a 480°C (b)

Um estudo subsequente, feito através do refinamento Rietveld para os mesmos difratogramas, mostrou que o padrão majoritário (i.e., da martensita) também pode ser refinado considerando-se uma estrutural tetragonal, de grupo espacial  $I4/mmm$ . Análises numéricas continuam sendo feitas com o intuito de determinar a simetria mais adequada à fase majoritária presente nestas ligas e o resultado será publicado posteriormente.

A Fig. 2 mostra os espectros Mössbauer das amostras solubilizadas durante 1 h e 6 h. Os espectros foram ajustados considerando-se três sítios (3 sextetos discretos), correspondentes à fração magnética da amostra. A Tabela 2 apresenta os parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais destas e de outras amostras caracterizadas neste trabalho. Existe razoável similaridade entre os valores aqui obtidos e aqueles reportados com base em outros modelos de ajuste <sup>(6)</sup>. A qualidade dos ajustes permite inferir que na porção martensítica da amostra existem ao menos 3 regiões magneticamente distintas, certamente com diferentes concentrações dos elementos de liga. A partir do que se conhece das soluções sólidas de ferro com outros metais <sup>(6,7)</sup> é plausível que o Sexteto 1 pertença a uma região rica em cobalto, o Sexteto 3 à uma região com os outros elementos (Ni, Ti ou Mo) e o Sexteto 2 à uma região de concentrações relativas intermediárias. Não existe grande variabilidade entre os parâmetros hiperfinos das duas amostras, a não ser pelas larguras de linha dos sextetos - relativamente maiores para a amostra solubilizada por 6 h - e pela área aumentada do Sexteto 3. Isto revela que mudanças em escala nano e submicroscópica têm lugar com o aumento do tempo de solubilização, mesmo sem alteração estrutural das amostras.

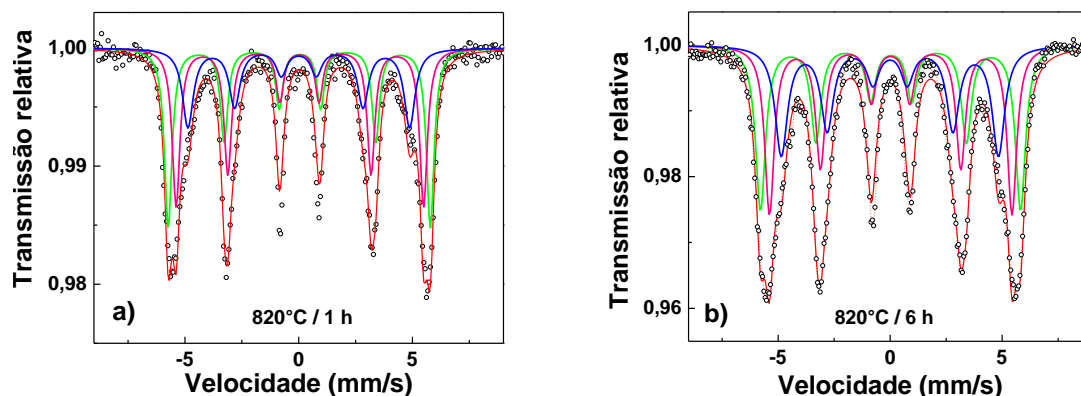


Figura 02: Espectros Mössbauer das amostras solubilizadas durante 1 h (a) e 6 h (b).

A Fig. 3 mostra os espectros das amostras solubilizadas por 1 h e 6 h, e envelhecidas a 480°C. Estes ajustes foram feitos acrescentando-se mais um sítio (i.e., um singleto, além dos 3 sextetos), devido à uma evidente fração paramagnética presente para ambas as amostras.

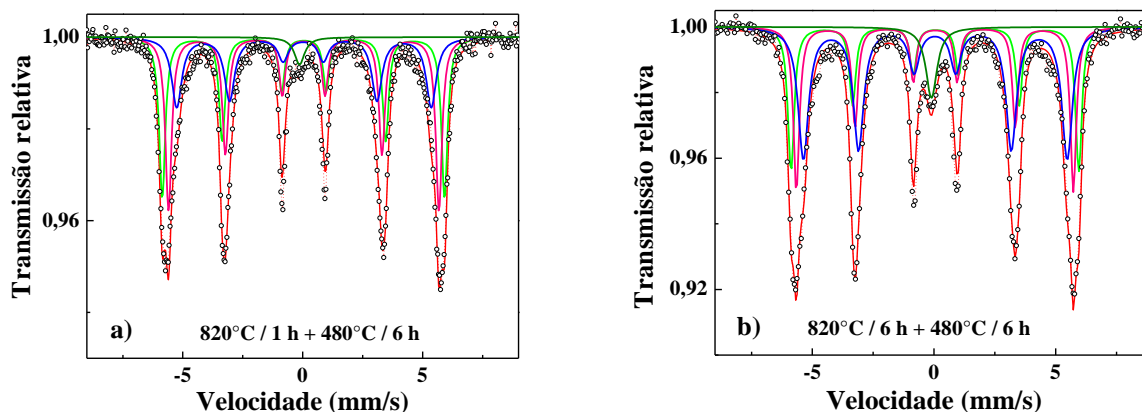


Figura 03: Espectros Mössbauer das amostras solubilizadas por (a) 1 h e (b) 6 h, e envelhecidas a 480°C.

Tabela 02: Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais das amostras.

| Amostra                      | Sítios      | $B_{hf}$<br>(T) | $\delta$<br>(mm/s) | $\Delta$<br>(mm/s) | $\Gamma$<br>(mm/s) | Área<br>(%) |
|------------------------------|-------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------|
| 820°C / 1 h                  | Sexteto 01  | 35,7            | 0,04               | -0,03              | 0,40               | 36,4        |
|                              | Sexteto 02  | 33,7            | 0,04               | 0,02               | 0,41               | 37,7        |
|                              | Sexteto 03  | 30,2            | 0,00               | 0,00               | 0,58               | 25,9        |
| 820°C / 6 h                  | Sexteto 01  | 36,0            | 0,03               | -0,03              | 0,54               | 33,9        |
|                              | Sexteto 02  | 33,6            | 0,03               | 0,01               | 0,51               | 35,3        |
|                              | Sexteto 03  | 30,1            | 0,00               | -0,01              | 0,68               | 30,8        |
| 820°C / 1 h +<br>480°C / 6 h | Sexteto 01  | 36,5            | 0,04               | -0,02              | 0,31               | 33,5        |
|                              | Sexteto 02  | 35,0            | 0,04               | 0,00               | 0,31               | 37,0        |
|                              | Sexteto 03  | 32,9            | 0,04               | 0,03               | 0,51               | 27,0        |
|                              | Singleto 01 | -               | -0,13              | -                  | 0,51               | 2,5         |
| 820°C / 6 h +<br>480°C / 6 h | Sexteto 01  | 36,7            | 0,06               | -0,04              | 0,31               | 24,0        |
|                              | Sexteto 02  | 35,3            | 0,04               | -0,01              | 0,30               | 26,8        |
|                              | Sexteto 03  | 33,6            | 0,05               | 0,02               | 0,52               | 43,6        |
|                              | Singleto 01 | -               | -0,10              | -                  | 0,55               | 5,6         |

Este singleto pode ser atribuído à austenita, formada em regiões com diferentes concentrações de ferro. No entanto, não é possível excluir a possibilidade de componentes oriundas de compostos intermetálicos contendo ferro (nanoestruturados e superparamagnéticos) estarem sobrepostas em frações mínimas.

## CONCLUSÕES

- A liga Fe-18%Ni-12%Co-4,9%Mo-1,5%Ti fundida em forno a arco, tratada termicamente em 820°C e resfriada a temperatura ambiente cristalizou majoritariamente na fase martensita.
- Aumentando-se o tempo de solubilização de 1 h para 6 h ocorreu uma evolução (micro)estrutural na liga, resultando no surgimento de uma fração mínima de austenita após o resfriamento;
- O envelhecimento da liga favoreceu o surgimento de regiões não magnéticas, possivelmente austenita revertida.
- Não foram identificados precipitados de compostos intermetálicos após o envelhecimento da liga.

## Referências

1. MAGNÉE, A. **Cobalt Containmg High Strength Steels**, 1974. p. 50 -80.
2. DECKER, R. F. Notes on the Development of Maraging Steels. In: DECKER, R.F. *et al.Source Book on Maraging Steels*. American Society for Metals, 1979. p. 11-15.
3. United States Nuclear Regulatory Commission (NRC). Export and import of nuclear equipment and material. Disponível em: <http://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/cfr/part110/full-text.html> acesso em: 20 de agosto 2014.
4. HABIBY, F.; SIDDIQUI, N.; HUSSAIN, H.; UL HAQ, 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**, p. 305-309, 1996.
5. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), International Centre for Diffraction Data (ICDD). PCPDFWin DataBase 1.30. USA (2004).
6. LI, X. D.; Yin, Z. D.; LI, H. B.; LEI, T. C.; LIU, M. L.; LIU, X. W.; JIN, M. Z. Mössbauer study of the early stages of aging in 18Ni(350) maraging steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 33, p. 277-280, 1993.
7. VINCZE, I.; CAMPBELL, I.A. Mossbauer measurements in iron based alloys with transition metals. **Phys. F: Met. Phys.**, p. 647-663, 1973.

## **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE Fe-18%Ni-12%Co-4,9%Mo-1,5%Ti ALLOY**

### **ABSTRACT**

The Fe-18%Ni-12%Co-4,9%Mo-1,5%Ti was made by arc-melting and submitted to different heat treatments, for solubilization in the  $\gamma$  - phase (austenite), followed by cooling to the room temperature, and also for further aging. The prepared alloys were characterized by X-ray diffraction (Rietveld method) and Mössbauer spectroscopy. The results showed that the cooling induced the system to a martensitic transformation, crystallizing it into a cubic structure (martensite). The crystallographic parameters and the hyperfine parameters obtained by Mössbauer Spectroscopy are consistent with those found in literature for Maraging-350 steels. The aging treatments generates the formation of reversed austenite in relative amounts that vary with the temperature and time of treatment.

Key words: Maraging, martensitic transformation, X-Ray Diffraction, Rietveld Method and *Mössbauer Spectroscopy*.