



INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UM AÇO MARAGING COM E SEM ADIÇÃO DE COBALTO (Co-free).

Rogério F. S. Gonçalves¹, Rita C. M. S. Contini¹, Jorge Otubo², Aline C. Rodrigues³,
Maurício R. Baldan³ e Heide H. Bernardi^{1*}

1 - Faculdade de Tecnologia de São José dos Campos – FATEC SJC Prof. Jessen Vidal, Av. Cesare Mansueto Giulio Lattes, 1350, Eugênio de Melo, São José dos Campos, CEP 12247-014, SP.

2 - Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, São José dos Campos, SP.

3 - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, São José dos Campos, SP.

heide.bernardi@fatec.sp.gov.br

RESUMO

Os aços maraging são aços martensíticos de baixo carbono, utilizados principalmente no setor aeronáutico e nuclear. Estes tipos de aços estão sendo estudados com a finalidade de substituir o aço 4340, entretanto, estudo sobre corrosão nesses tipos de materiais são escassos, principalmente nos aços maraging sem a adição de cobalto. O elemento cobalto não forma precipitado com ferro, níquel, molibdênio ou titânio, portanto, não participa diretamente do endurecimento por precipitação. Neste trabalho foram estudados dois tipos de aços maraging, com e sem adição de cobalto, cuja composição química é (%p.): Fe-0,014%C-0,32%Mn-0,19%Si-11,83%Cr-3,86%Mo-9,13%Ni-1,02%Ti (sem cobalto) e Fe-0,004%C-0,03%Mn-0,02%Si-0,023%Cr-4,8%Mo-18%Ni-1,26%Ti-12%Co (com cobalto), submetido aos tratamentos de solubilização e envelhecimento em 500°C/1h seguido de resfriamento ao ar. Após os tratamentos térmicos, as amostras foram submetidas a ensaios de corrosão em meio ácido (H₂SO₄). As características de resistência à corrosão deste aço são afetadas devido ao tratamento térmico, pois as amostras no estado solubilizado apresentaram melhor resistência à corrosão do que no estado envelhecido, para ambos os aços maraging. Este comportamento se deve principalmente, a presença de precipitados nesses materiais que geram regiões com diferentes potenciais na superfície do aço. No entanto, o aço maraging com adição de cobalto mostrou-se mais resistente a corrosão quando comparado com o aço maraging sem a adição de cobalto.

Palavras-chave: Aços Maraging, Co-free, Tratamento Térmico, Corrosão.

INTRODUÇÃO

Os aços desde os primórdios têm sido essenciais para o processo de desenvolvimento da humanidade, desde criação de armas até a construção de edificações. Devido as suas propriedades os aços são muito recorridos pela sua resistência em comparação com os metais puros e outras ligas.

Atualmente, a procura pelo desenvolvimento de novos métodos de produção gira em torno dos aços de ultra alta resistência, que são aplicados nas indústrias de construção civil nas estruturas

de reforço, aeronáutica/aeroespacial em componentes estruturais e ainda nas indústrias automobilísticas na fabricação de peças. Estes aços têm que apresentar propriedades designadas para atender requisitos específicos, além de possuir alta resistência.

Os aços maraging representam um desses aços de ultra alta resistência, que foram desenvolvidos na década de 1960 por Clarence George Bieber, na *Internation Nickel Company* (IncoLtd.)⁽¹⁾. São aços martensíticos de baixo carbono e endurecidos por tratamento térmico de envelhecimento. As primeiras ligas dos aços maraging apresentavam baixa tenacidade e alta fragilidade, mas, com os avanços das tecnologias, tornam-se possíveis obter aços com alta resistência e boa ductilidade⁽¹⁾.

Em relação à corrosão, estudos em ambientes naturais mostram que a taxa de corrosão dos aços maraging com cobalto são aproximadamente a metade das taxas dos aços 4340 e HY80 (baixa liga), já em soluções ácidas a taxa de corrosão é substancial, porém, menor que a dos aços de baixa liga de alta resistência⁽²⁾.

Existe uma gama de aplicações para este tipo de aço, por possuir propriedades intermediárias entre resistência mecânica e ductilidade, assim os fenômenos que podem ser prejudiciais a esses materiais devem ser mais bem estudados, principalmente a propagação de trinca e a corrosão. O presente trabalho consiste no estudo corrosivo dos aços maraging com ênfase em aços com e sem adição de cobalto, uma vez que este elemento pode influenciar diretamente nas propriedades mecânicas e corrosivas dos aços.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Neste trabalho foi utilizado os aços maraging com e sem adição de cobalto, com composição apresentada na Tabela 1. O aço maraging (material inicial) com diâmetro de 10 mm foi submetido à tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento.

Tabela 1. Composição química (% em peso) dos aços maraging.

Maraging sem a adição de cobalto (%p)								
Fe	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	Cu	Ti
Balanço	0,014	0,32	0,19	11,83	3,86	9,13	2,12	1,02
Maraging com a adição de 12%p. de cobalto (350) (%p)								
Fe	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	Cu	Ti
Balanço	0,004	0,03	0,02	0,023	4,8	18,0	----	1,26

Tratamento térmico

As amostras de aços maraging foram submetidas a tratamento térmico de solubilização e envelhecimento, utilizando as seguintes condições:

(a) para os aços maraging 350 (com adição de Co) a solubilização foi realizada em 940°C/1 h, seguida de resfriamento em água. Para os maraging sem Co, a solubilização foi feita em 1050°C/1h, seguida de resfriamento em água;

(b) após a solubilização, ambos os aços maraging foram submetidos ao tratamento de envelhecimento realizado em 500°C durante 1h, seguida de resfriamento ao ar.

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno tipo mufla e em um forno tubular da marca EDG (modelo EDG10P-S, processo FAPESP 02/09497-0).

Após os tratamentos térmicos, todas as amostras foram preparadas metalograficamente (corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico). Após polimento, o ataque químico foi realizado com uma solução de 3 mL HCl + 2 mL Glicerina + 1 ml HNO₃ (reagentes da marca Synth) pelo método de fricção do algodão nas amostras a fim de revelar a microestrutura. As amostras submetidas ao ensaio de corrosão, não sofreram ataque químico, elas foram desembutidas e limpas com álcool etílico p.a. da marca Synth.

Caracterização Microestrutural e Mecânica

Para a caracterização microestrutural, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com filamento de tungstênio equipado com detector de Energia Dispersiva de Raios X (EDS).

Para a caracterização mecânica, foram realizadas 10 medidas de dureza Vickers para cada condição das amostras, utilizando uma carga de 200gf/15s. As análises foram realizadas no equipamento EMCOTEST da Durascan com um microindentador.

Ensaio de corrosão

No ensaio de corrosão foi utilizado um Potenciostato/Galvanostato Autolab. Foi utilizada 1L de solução de H₂SO₄ 0,5 mol/L (reagente da marca Synth) e depositada no recipiente de trabalho do potenciostato. Os parâmetros utilizados foi inicialmente uma corrente de 1A para a medição do potencial de circuito aberto, escolhendo o modo de potenciostado do equipamento, com estabilidade alta e tempo de estabilização de 300s, para depois começar a variação de potencial, de 0,25 V a -0,25 V em uma taxa de 0,001 V/s em passo de 0,001 V.

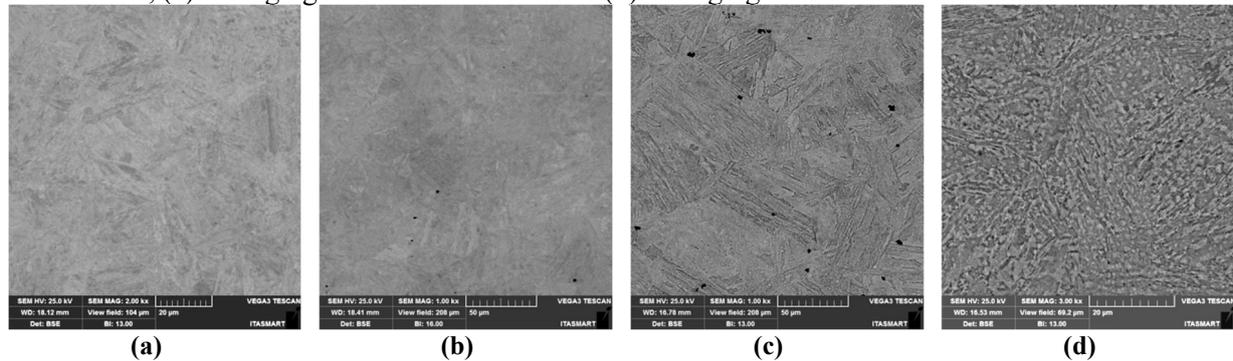
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as micrografias das amostras dos aços maraging antes de serem submetidas ao ensaio de corrosão (material de partida). A Figura 1a mostra a micrografia do aço maraging 350 no estado solubilizado, na qual pode ser observado uma microestrutura martensítica, isso é esperado porque os elementos de liga se dissolveram na matriz do material⁽³⁾. Além disso, não foram observados precipitados perceptíveis, devido ao tamanho destes precipitados e ao fato de o tratamento térmico de solubilização dissolver os elementos ligantes na matriz do material. Em relação ao aço maraging 350 no estado envelhecido (Figura 1b), também não é possível verificar a presença de precipitados, isso é em função do tamanho dos mesmos, porém, as medidas de dureza evidenciam o endurecimento gerado pela precipitação destes compostos. Segundo a literatura^(1, 3), os aços maraging com adição de cobalto após o envelhecimento tem a precipitação de compostos intermetálicos do tipo Ni₃Mo.

Para o aço maraging *Co-Free* solubilizado (Figura 1c) é também observado uma microestrutura martensítica característica deste tipo de aço. Algumas regiões apresentam alguns precipitados coalescidos, que não interferem na dureza do material e que não foram dissolvidos totalmente durante a solubilização. Esses precipitados possuem uma composição de 68,8%p. Fe, 15,3%p. Cr, 8,1%p. Mo e 4,7%p. Ni, ou seja, uma diminuição de Fe e Ni e um aumento de Cr e Mo quando comparado com a matriz (composição inicial da liga). A Figura 1d mostra a micrografia do aço maraging *Co-Free* envelhecido, e pode ser observado a presença de pequenos precipitados (< 5 µm), assim, uma análise de EDS é comprometida devido ao tamanho do precipitado, porém Rodrigues et al.⁽³⁾ estudando este material encontrou a formação de precipitados ricos em Fe₂(Mo,Ti) e FeMo, FeTi e Fe₂Mo₄. A presença destes precipitados

aumenta a resistência mecânica do material, corroborando com os dados de dureza. Precipitados de TiC também foram observados nesta amostra.

Figura 1. Microscopia das amostras de aço (a) Maraging 350 solubilizado, (b) Maraging 350 envelhecido, (c) Maraging Co-Free solubilizado e (d) Maraging Co-Free envelhecido.



A Tabela 2 dispõe os valores das medidas de dureza, sendo os valores calculados através da média e do desvio padrão das amostras em um universo de 10 indentações sobre a superfície do material. Observa-se um aumento da dureza em relação as amostras solubilizadas e envelhecidas, devido a formação de precipitados durante o envelhecimento. A amostra de aço maraging 350 envelhecida obteve um aumento significativo de dureza, devido principalmente a quantidade de elementos ligantes em concentrações elevadas como o molibdênio. Comportamento semelhante ao aço maraging 350 envelhecido é apresentado no estudo de Pardial⁽¹⁾, onde ocorreu um aumento de quase 70% em apenas 3 min de envelhecimento do aço maraging 400.

Tabela 2. Medidas de dureza dos aços maraging.

Aço Maraging	Dureza Vickers (HV)
350 Solubilizado	341,0 ± 8,7
350 Envelhecido	690,0 ± 19,9
Co-Free Solubilizado	309,9 ± 8,1
Co-Free Envelhecido	407,5 ± 14,0

Os gráficos resultantes das análises de corrosão nas amostras dos aços maraging estão mostrados na Figura 2, no qual é possível observar a polarização do material, através dos gráficos da análise de “Taffel”. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos através da extrapolação dos gráficos de “Taffel”.

Os potenciais de corrosão obtidos para as amostras mostram que os aços maraging (ambas as composições 350 e Co-Free) na condição solubilizada apresentam melhor resistência a corrosão quando comparados com o estado envelhecido. Este comportamento se deve principalmente, a presença de precipitados nesses materiais que geram regiões com diferentes potenciais na superfície do material. Com relação a presença ou não do elemento cobalto, as análises mostram que o aço maraging 350 (com cobalto) é mais resistente a corrosão.

Os aços que foram submetidos a tratamento de envelhecimento perdem propriedades de resistência a corrosão, devido a característica heterogênea do material. Já os aços solubilizados possuem regiões mais homogêneas, como pode ser observado nas micrografias da Figura 1, isto é, possuem menos regiões com diferentes potenciais, devido a uma isotropia maior em sua extensão tornando-se um material com excelentes propriedades de resistência a corrosão.

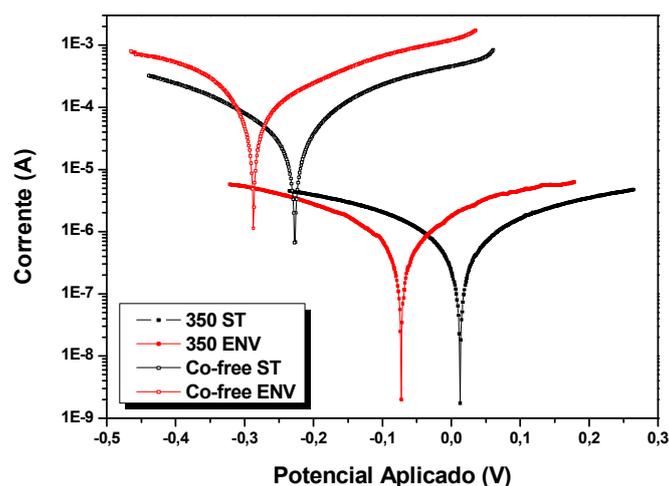


Figura 2. Gráficos de “Taffel” das amostras dos aços maraging com e sem adição de cobalto, nos estados solubilizados e envelhecidos.

Tabela 3. Resultados da extrapolação de “Taffel”.

Amostras	E_{corr} (V)
350 Solubilizada	0,013
350 Envelhecida	-0,073
Co-Free Solubilizada	-0,225
Co-Free Envelhecida	-0,288

CONCLUSÕES

Baseado nas análises realizadas neste trabalho obtêm-se as seguintes conclusões:

- (a) Os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento são efetivos para aumentar a dureza dos aços maraging sem e com cobalto, aumentando mais de 30% e 100%, respectivamente.
- (b) As análises microestruturais mostram que os aços maraging 350 envelhecidos não apresentam precipitados visíveis, porém no aço maraging *Co-Free* envelhecido pode ser observado a presença de pequenos precipitados ($< 5 \mu\text{m}$).
- (c) Os valores de potencial de corrosão encontrado mostra que os aços maraging na condição solubilizado são mais resistentes em relação ao envelhecido, destacando entre eles o aço maraging com a adição de cobalto.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq/CPS pela bolsa de Iniciação Tecnologia (800213/2018-1). Ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) pela disponibilização dos equipamentos forno mufla, MEV e durômetro e ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE-SJC) pela disponibilização dos equipamentos forno tubular, MEV e potenciostato.

REFERÊNCIAS

1. PARDIAL, A. G. F. Caracterização Microestrutural do aço Maraging de Grau 400 de Resistência Mecânica Ultra-Elevada. 2002. 102 p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Reatores

Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear) - IPEN-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

2. FLINT, G. N.; OLDFIELD, J. W.; DAUTOVICH, D. P. Corrosion of Iron Nickel Alloys and Maraging Steels. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier, p.1789-1801, 2017.

3. RODRIGUES, A. C.; BERNARDI, H. H.; KAFER, K. A.; MELLO, D. G. A.; OTUBO, J. Análise Mecânica de um Aço Maraging Sem Adição de Cobalto Após Tratamento Térmico de envelhecimento. In Anais do 21º CBECIMAT- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014.

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON THE CORROSION RESISTANCE OF THE MARAGING STEEL WITH AND WITHOUT ADDED COBALT (Co-free).

ABSTRACT

Maraging steels are low carbon martensitic steels, mainly used in the aeronautical and nuclear sectors. These types of steels are being studied to replace the 4340 steel, however, studies on corrosion in these types of steels are scarce, especially in maraging steels with Co-free. The cobalt element does not precipitate with iron, nickel, molybdenum or titanium, so it does not directly participate in precipitation hardening. In this work, two types of maraging steels were studied, with and without the addition of cobalt, whose chemical composition is (%w.): Fe-0.014%C-0.32%Mn-0.19%Si-11.83%Cr -3.86%Mo-9.13%Ni-1.02%Ti (no cobalt) and Fe-0.004%C-0.03%Mn-0.02%Si-0.023%Cr-4.8%Mo -18%Ni-1.26%Ti-12%Co (with cobalt), subjected to solution treatment and aging at 500°C/1h followed by air cooling. After the heat treatments, the samples were submitted to corrosion tests in acid medium (H₂SO₄). The corrosion resistance of these steels is affected due to the heat treatment, as the samples in the solution treatment state showed better corrosion resistance than in the aged state, for both maraging steels. This behavior is mainly due to the presence of precipitates in these materials that generate regions with different potentials on the steel surface. However, maraging steel with the addition of cobalt proved to be more resistant to corrosion when compared to the maraging steel without the addition of cobalt.

Keywords: *Maraging steel, Co-free, Heat treatment, corrosion.*