

TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA ATÉRMICA EM UMA LIGA DE CO30CR19FE

M.C. Romero¹, manu.curbani@gmail.com

J.Barbarioli¹, julianabarbarioli.1@gmail.com

M.C.S. de Macêdo¹, mcamargo0207@gmail.com

A.P.Tschiptschin², antschip@usp.br

C.Scandian¹, cherlio@gmail.com

¹ Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Engenharia Mecânica, CTIII, Vitória, 29075-910, Brasil.

² Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Av. Prof. Mello Moraes 2463, 05508-030, São Paulo, Brasil.

Resumo: O objetivo deste trabalho é avaliar a transformação de martensita atérmica ϵ na liga não padrão de cobalto (Co30Cr19Fe) após o tratamento de solubilização e posteriormente ao tratamento de recristalização. A difração de raios X confirma a presença da fase HC (hexagonal compacta) na condição fundida, e um aumento na fração dessa fase, atingindo quase 100%, após a solubilização. Caracterizar essa fase hexagonal quanto a sua microestrutura e microdureza. As microestruturas das amostras revelam um arranjo de linhas retas triangulares corroborando a formação da martensita. Os ensaios de microdureza revelaram o efeito de tamanho de endentação para a liga (Indentation size effect – ISE) e não houve uma variação dessa propriedade entre as condições estudadas: fundida, solubilizada e recristalizada.

Palavras-chave: Liga de Cobalto, Solubilização, Martensita Atérmica, Fundida, Recristalização.

1. INTRODUÇÃO

A liga de Co30Cr19Fe possui excelente resistência ao choque térmico, aliado a resistência à corrosão e oxidação, sendo seu uso favorável até 1150°C. As aplicações comerciais típicas se dão na indústria metalúrgica, como em lingoteiras, trilhos de fornos, guias de portas de fornos a arco e em partes que entram em contato com o fundido (Davis, 2000). Falqueto *et al.* (2017) também citaram o uso dessa liga, como guias utilizadas no processo de fabricação Mannesmann de tubos sem costura. Durante esse processo, o material é sujeito a desgaste severo devido às altas cargas e temperaturas. Em consequência de sua baixa energia de falha de empilhamento e transformação martensítica induzida por deformação, esse material ainda exibe uma alta resistência à erosão-cavitação, muito superior ao aço inoxidável AISI 304 (Romero *et al.*, 2017).

A temperatura de transformação alotrópica CFC (cúbica de face centrada) $\rightarrow$ HC (hexagonal compacta) (T_c) é 417°C para o cobalto puro e ainda maior (900°C) para ligas contendo Cr e Mo que expandem o campo hexagonal. No entanto, verifica-se na temperatura ambiente uma estrutura bifásica composta de fases HC e CFC, mesmo sob condições normais de resfriamento, devido ao fato dessa transformação ser difícil e lenta, acarretando na retenção da fase CFC, metaestável. Já a fase HC resultante é conhecida como martensita ϵ (Vander-Sande, Coke, Wulff, 1976; López e Saldívar-Garcia, 2008).

Para as ligas de cobalto, a transformação martensítica pode ser induzida de três formas distintas: (1) atérmica – têmpera a partir de $T > T_c$; (2) isotérmica - envelhecimento na temperatura $T < T_c$; (3) induzida por deformação – através de deformação plástica. O desenvolvimento da martensita ϵ está associado a disponibilidade de falhas de empilhamento (FE) CFC, que servirão de embriões desta transformação (Rajan, 1972; Olson e Cohen, 1976; López e Saldívar-Garcia, 2008). No caso da martensita atérmica, em altas temperaturas, esses defeitos são mantidos e podem se multiplicar, de tal forma que o aumento de temperatura e o do tempo de tratamento térmico aumentam a fração volumétrica dessa fase (Saldívar-Garcia, Menadro, Rodríguez, 1999). Ainda, durante o resfriamento rápido (de não equilíbrio) ocorre supersaturação de lacunas ao redor das discordâncias, gerando forças osmóticas que irão nuclear anéis (*loops*) e formarão novos embriões da martensita ϵ (Olson e Cohen, 1976). De acordo com Hirth and Lothe (1986), as forças osmóticas são de alta magnitude e se sobrepõem a quaisquer barreiras ao movimento de discordâncias. Ramirez-

Ledesma *et al.* (2016) afirmaram que outros defeitos podem agir na nucleação: interseções de maclas, maclas incoerentes e interfaces de inclusão.

Durante esse processo de transformação, é esperado uma nucleação autocatalítica que promova uma transformação total. No entanto, Saldívar-García, Menadro e Rodríguez (1999) obtiveram o máximo de 20% de martensita, López e Saldívar-García (2008) 12%, enquanto Song *et al.* (2006) alcançaram um teor de 70% para pós atomizados com baixo teor de carbono (0,05 %). Essa limitação é atribuída a construção de tensões elásticas locais e deformação plástica que estabilizam a FE a uma distância finita. Nesse contexto, Huang e López (1999) mostraram, que para tamanhos de grão variando de 10 – 324 μm , a fração volumétrica de fase HC aumenta com o tamanho de grão. Ramirez-Ledesma *et al.* (2016) mostraram que para altas taxas de solidificação foi possível obter 100% de martensita.

Quanto ao aspecto microestrutural, a martensita está associada a um fino arranjo de linhas retas transgranulares. O que é relacionado à formação de agulhas HC com plano de hábito (111) da fase mãe CFC (Yang e Wayman, 1984). Ainda mais, o aparecimento de arranjos de marcas triangulares é observado por López e Saldívar-García (2008) e atribuído ao aparecimento de tensões devido à coerência na interface CFC-HC.

O objetivo desse trabalho é investigar a formação de martensita atérmica na liga não-padrão Co30Cr19Fe como fundida, após os tratamentos térmicos de solubilização e recristalização. Caracterizar tal fase hexagonal quanto ao aspecto microestrutural.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A composição nominal da liga está disposta na Tabela 1.

Tabela 1. Composição nominal da liga Co30Cr19Fe.

	Co	Cr	W	Mo	C	Fe	Si
Liga Co30Cr19Fe	Bal.	28	0,2	0,3	<0,15	22	<1,2

Fonte: Vallourec Tubos do Brasil.

A análise química semiquantitativa foi realizada por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV). A microestrutura das amostras foi examinada por microscópio óptico. A microdureza Vickers foi medida usando as cargas progressivas de 0,01, 0,025, 0,050, 0,1, 0,2, 0,5 e 1 kgf. A técnica de difração de raios-X foi utilizada para caracterizar a estrutura cristalina das amostras nas condições: como recebida (fundida), após os tratamentos de solubilização (solubilizada) e de recristalização (recristalizada).

O diagrama de fases da liga está apresentado na Figura 1, foi construído utilizando o software de termodinâmica computacional ThermoCalc® e a base de dados FEDAT, a fim de identificar a temperatura de transformação alotrópica (T_c). O tratamento de solubilização foi realizado a 1200°C (acima de T_c) por 12 horas e ao fim, têmpera em água. Após a solubilização, amostras foram deformadas a frio (15%) e, depois, sofreram o tratamento de recristalização à 1100°C por 1 hora e novamente resfriadas em água, produzindo as amostras na condição recristalizada.

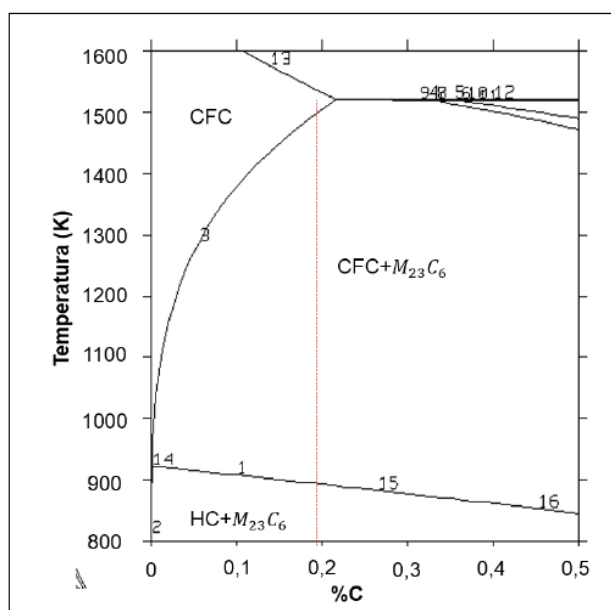


Figura 1. Diagrama de fases da liga de Co30Cr19Fe (ThermoCalc®).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Composição Química

A análise semiquantitativa (**Tabela 2**), através do EDS, indicou uma diferença da composição nominal. O cobalto é a base, enquanto os teores de ferro e cromo são cerca de 19% e 30%, respectivamente.

Tabela 2. Análise química semiquantitativa EDS.

Elemento	% Peso	% Atômica
Si	1,65	3,23
Cr	30,10	31,89
Mn	1,10	1,11
Fe	19,57	19,31
Co	47,57	44,46

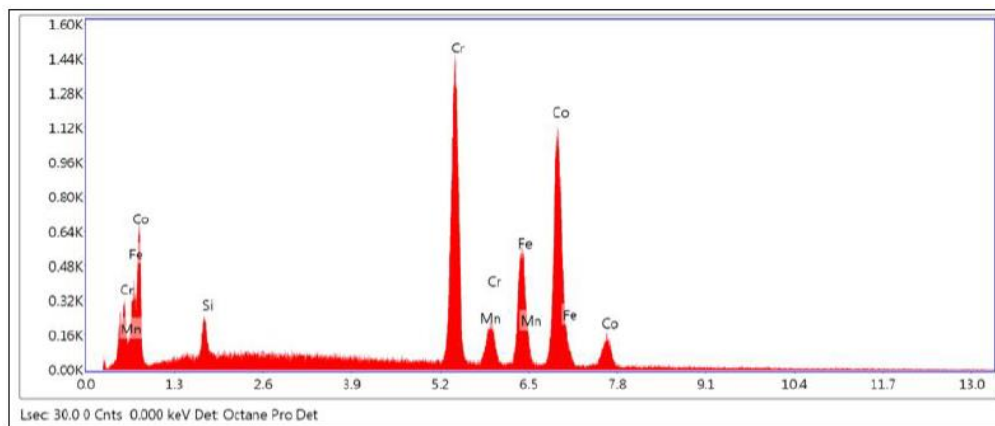


Figura 2. Análise química semiquantitativa EDS – proporção entre elementos.

3.2. Caracterização Microestrutural

Figura 3 mostra a microestrutura da liga Co30Cr19Fe fundida. A microestrutura consiste de grãos grosseiros típicos de materiais fundidos, com um tamanho médio de 2 mm (**Figura 4**). No interior dos grãos pode-se observar uma estrutura dendrítica e uma pequena fração de carbonetos. Além disso é observada a presença de maclas de deformação no interior dos grãos, provenientes do processo de lixamento e polimento.

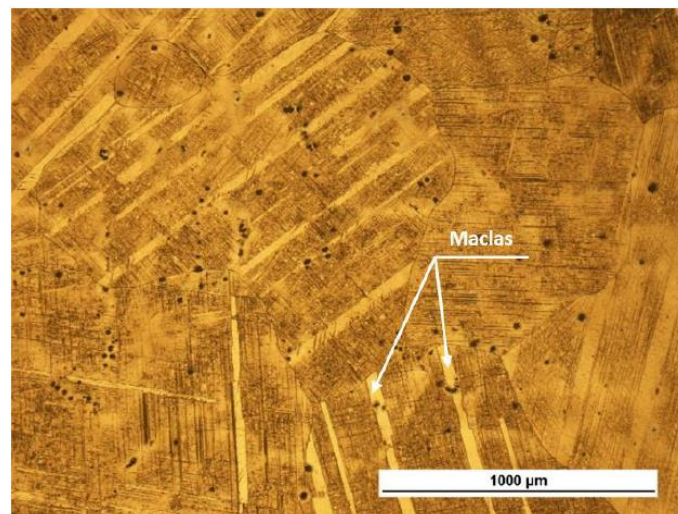


Figura 3. Micrografia óptica (50x) – Liga de Co30Cr19Fe fundida. Em detalhe as maclas (ataque: 100 ml de HCl e 5 ml de H_2O_2).

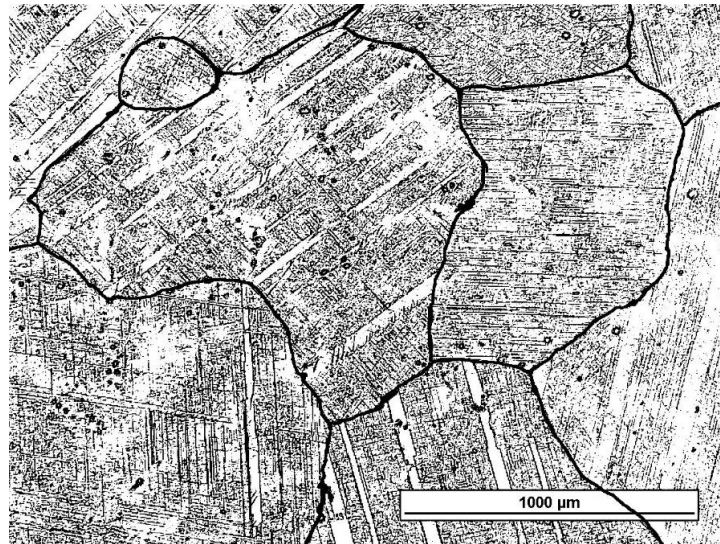


Figura 4. Micrografia óptica (50x) – Liga de Co30Cr19Fe fundida. Grãos grosseiros.

Linhas retas transgranulares são observadas e evidenciam a formação de martensita isotérmica que se forma durante o resfriamento lento após solidificação, diferenciando-a da martensita atérmica, resultante do resfriamento rápido, como relatado por diversos autores (Huang e López, 1999; Saldívar-Garcia, Medrano, Rodríguez, 1999; López e Saldívar-Garcia, 2008; Ramirez-Ledesma et al., 2016).

É importante ressaltar que essas marcas mudam de orientação de um grão para outro e, uma parte transpassa o grão (Petrov et al., 2015) (

Figura 5.a), enquanto algumas são limitadas pelos os contornos das maclas (

Figura 5.b), que proporciona o surgimento de tensões de coerência que inibem o processo de crescimentos das agulhas HC (López e Saldívar-Garcia, 2008). Esses aspectos citados da martensita podem ser melhores observados na Figura 5.

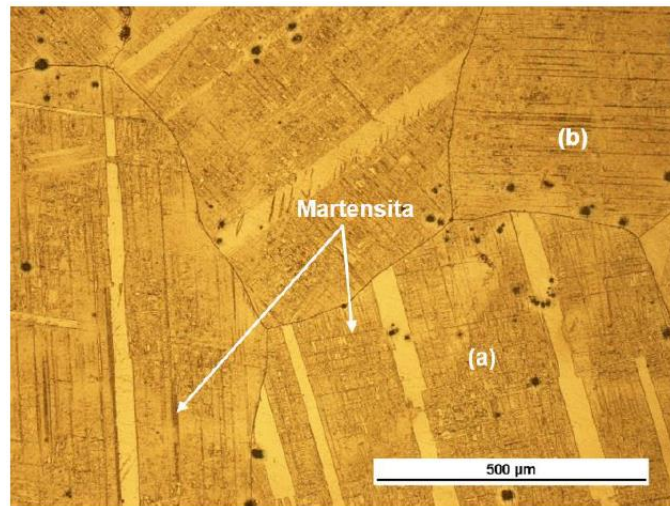


Figura 5. Micrografia óptica (250x) – Liga de Co30Cr19Fe fundida (ataque: 100 ml de HCl e 5 ml de H_2O_2). Formação de martensita isotérmica (a) delimitada pelas maclas; (b) transpassando o grão.

Após a solubilização, ocorreu uma recrystalização primária. As amostras possuem uma distribuição bimodal de tamanho de grãos. Novos pequenos grãos foram formados, enquanto os grãos pré-existent cresceram. Os novos grãos recrystalizados cresceram no interior dos grãos dendríticos grosseiros, como é mostrado na Figura 6.

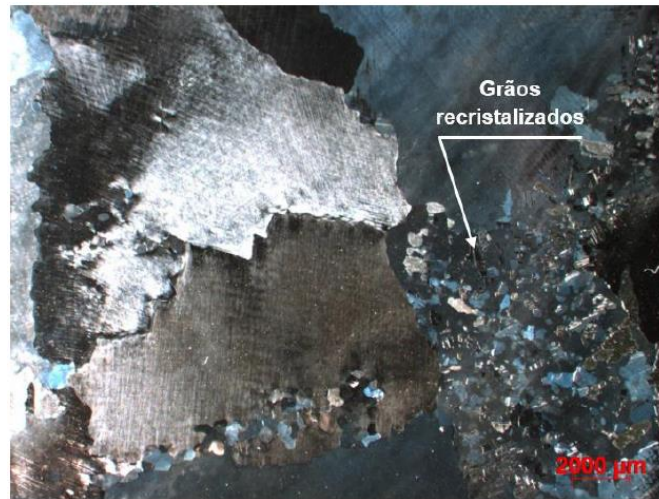


Figura 6. Imagem estereoscópio ótico (6x) – Microestrutura da liga de Co30Cr19Fe solubilizada (ataque: 100 ml de HCl e 5 ml de H_2O_2).

Na Figura 7, são mostrados os grãos grosseiros. Nota-se, no interior dos mesmos, a formação de arranjos de linhas retas transgranulares, assim como, na estrutura antes do tratamento térmico, indicando que durante a têmpera ocorreu extensiva precipitação de martensita atérmica (Raghavan e Cohen, 1970; Yang e Wyman, 1984). No entanto, essas marcas são mais espaçadas e espessas.

Marcas triangulares típicas de martensita são desenvolvidas próximas aos contornos de grão, como relatado por López e Saldívar-García (2008), devido ao aparecimento de tensões de coerência na interface. A fração de carbonetos, aparentemente, diminuiu, sendo ainda presentes em pequenas partículas segregadas, preferencialmente, nos contornos de grão.

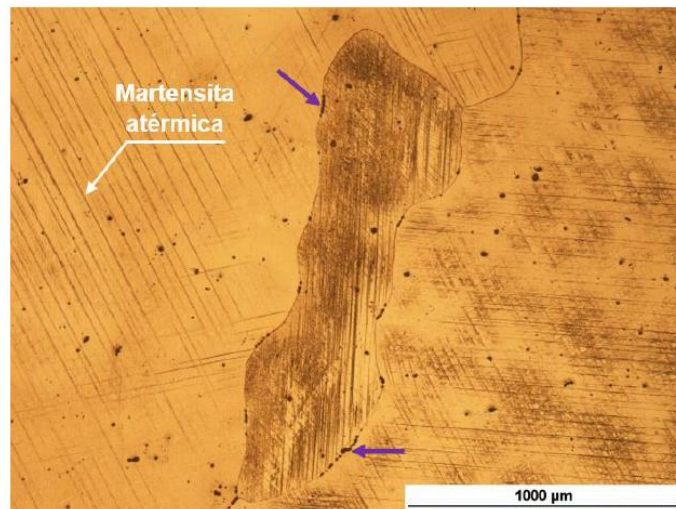


Figura 7. Micrografia ótica (50x) – Liga de Co30Cr19Fe solubilizada (ataque: 100 ml HCl + 5 ml H_2O_2) – em evidência os grãos grosseiros. Formação de martensita atérmica e segregação de carbonetos nos contornos (setas em roxo).

Já os grãos recristalizados apresentam diversas maclas de recozimento, indicando uma possível estrutura CFC, já que são muito frequentes em metais CFC de baixa EFE (Hirth e Lothe, 1986), assim como, agulhas de martensita. A precipitação de martensita ocorre entre as maclas, formando a estrutura triangular indicada, (Figura 8.a) e, também, no interior delas (Figura 8.b).

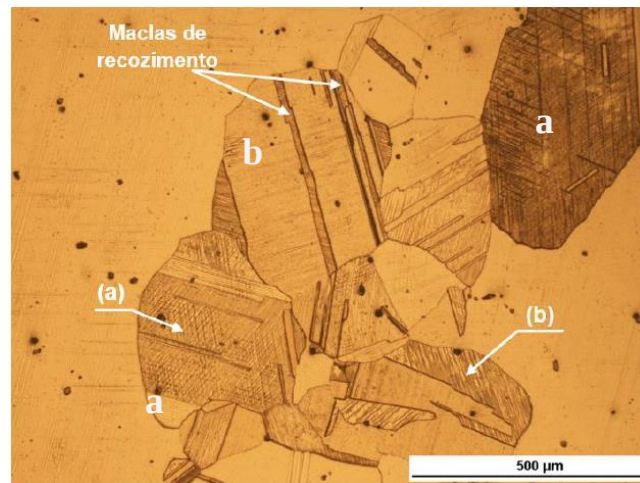


Figura 8. Micrografia óptica (100x) – Liga de Co30Cr19Fe solubilizada – Grãos recristalizados. (a) Martensita entre as maclas; (b) martensita no interior das maclas (ataque: 100 ml de HCl e 5 ml de H_2O_2).

A **Figura 9** mostra a micrografia da amostra recristalizada. Nitidamente, ocorreu uma redução do tamanho do grão. Observa-se uma grande quantidade de maclas de recozimento e uma menor fração de carbonetos. Com maior aumento, **Figura 10**, nota-se a presença de linhas retas transgranulares típicas da martensita, porém em menor quantidade que as observadas no caso da liga nas condições fundida e solubilizada.

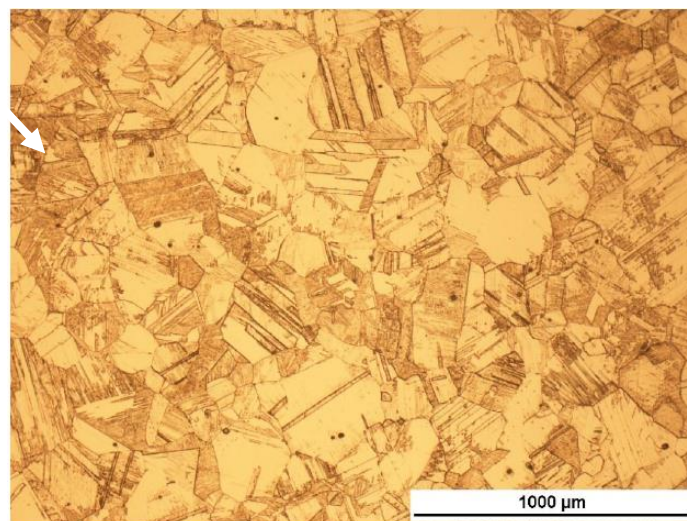


Figura 9. Microscopia óptica (100x) - Liga de Co30Cr19Fe recristalizada.

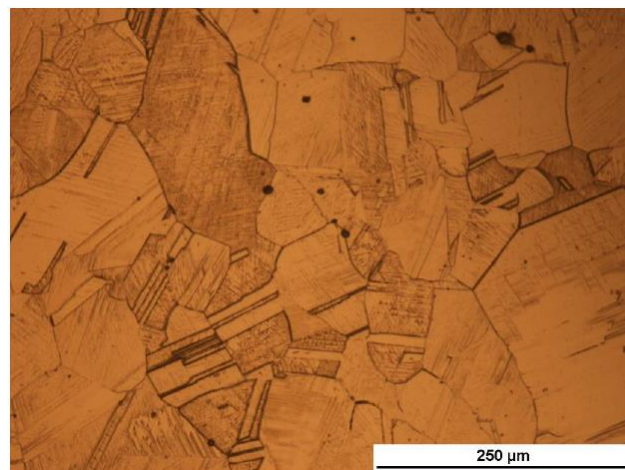


Figura 10. Microscopia óptica (100x) - Liga de Co30Cr19Fe recristalizada.

3.3. Difração de Raios X

Os resultados das amostras na condição fundida (FUN), solubilizada (SOL) e recristalizada (REC) estão apresentados na Figura 11.

A amostra fundida apresenta uma mistura das estruturas cristalinas HC e CFC. O percentual de fase hexagonal é de 88%, determinado pelo método de Sage e Guillard (1950). Apesar da fase estável, a temperatura ambiente, ser a hexagonal, é esperado a retenção da fase cúbica, uma vez que a transformação $\alpha \rightarrow \epsilon$ é extremamente lenta, como citado na literatura (Olson e Cohen, 1976; Saldívar-Garcia, Menadro e Rodríguez, 1999).

Após o tratamento térmico de solubilização, ocorre precipitação intensa de martensita atômica, e amostra é quase por completo HC. O pico $\epsilon(201)$ tem intensidade 10.000 vezes maior que os demais, provavelmente, devido à difração de um único grão hexagonal com tal orientação, visto que os grãos são da ordem de milímetros.

Ainda, é possível observar, no aumento da Figura 11, que existe a difração dos picos hexagonais $\epsilon(100)$ e $\epsilon(102)$, assim como, o pico cúbico $\alpha(200)$, sendo razoável considerar a hipótese de que os pequenos grãos recristalizados apresentem uma mistura de estruturas CFC e HC, o que é corroborado, pela micrografia da Figura 8 onde se observa martensita atômica, agulhas e maclas de recozimento, típicas de estruturas austeníticas CFC.

Apesar das frações de martensita, diferentemente do resultado, após a solubilização, serem limitadas a frações inferiores a 70% em ligas de CoCrMo (Olson e Cohen, 1976; Rajan, 1982; Song et al., 2006; López e Saldívar-García, 2008) para resfriamento por têmpera em água, é válido ressaltar que o tempo de tratamento é significativamente superior aos praticados na literatura, 12 horas, e como é reconhecido, o aumento do tempo e da temperatura de tratamento tem grande influência na precipitação (Saldívar-Garcia, Menadro e Rodríguez, 1999).

A possível diferença de frações martensíticas entre os grãos grosseiros e os recristalizados, é razoável à luz da literatura, já que Huang e López (1999) apontam que grãos maiores são mais susceptíveis à transformação martensítica que os menores, devido a menor quantidade de contornos de grão, que resultam no aparecimento de tensões elásticas que inibem a transformação total autocatalítica (Ramirez-Ledesma et al., 2016).

O resultado da amostra recristalizada ratifica a hipótese discutida no parágrafo anterior. Verifica-se uma redução da fração de martensita ϵ , após o tratamento de recristalização, para essa amostra de grãos menores, sendo o percentual de fase hexagonal de 59%. Apesar de ter sido realizado o resfriamento de não equilíbrio nas mesmas condições da solubilização, o tempo de tratamento é consideravelmente inferior, o que pode ter contribuído, também, para essa menor precipitação (Ramirez-Ledesma et al., 2016).

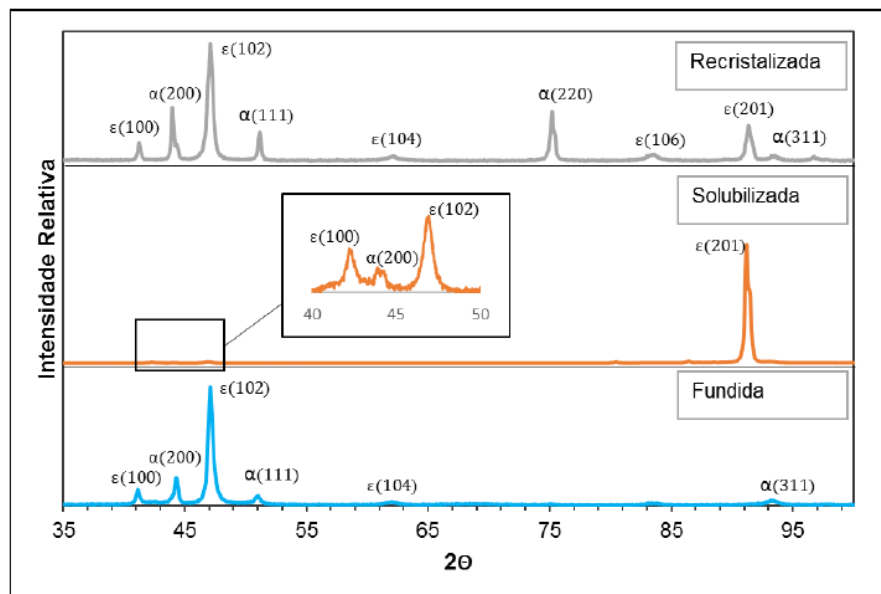


Figura 11. Padrão de raios X da liga de Co30Cr19Fe nas condições fundida, solubilizada e recristalizada.

3.4. Ensaios de Dureza

A Figura 12 mostra que para a liga de Co30Cr19Fe, nas três condições, ocorre uma variação de dureza com a carga aplicada. O efeito é conhecido como efeito do tamanho da indentação (ISE). As condições estudadas não apresentaram grande diferença de dureza, apesar das diferentes frações de martensita. A amostra solubilizada tem, ligeiramente, uma menor dureza que as demais, enquanto a recristalizada a maior entre elas. Os resultados indicam que não há grande diferença de dureza entre as fases, cúbica e hexagonal. A variação pode ser justificada pela diferença do tamanho de grão.

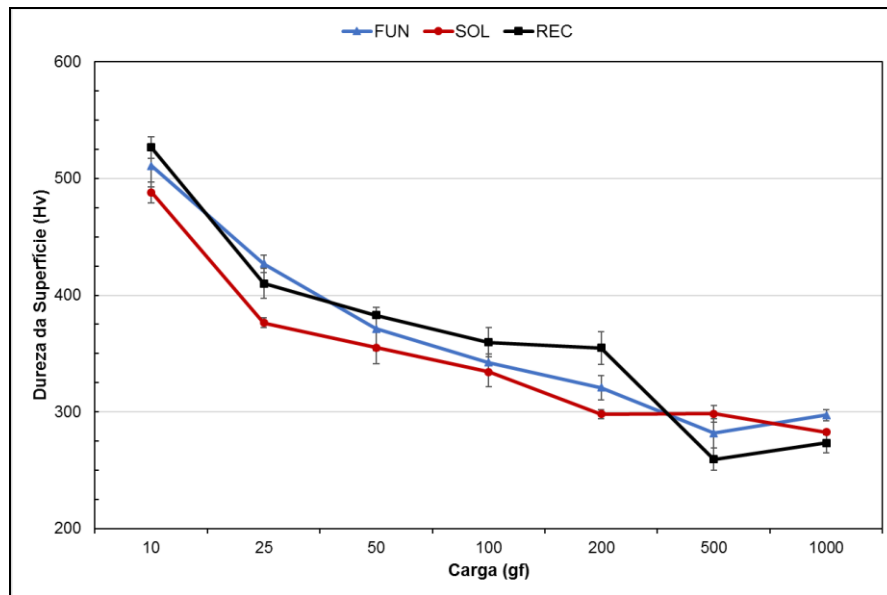


Figura 12. Perfil de dureza da superfície com a carga para as condições fundida (FUN), solubilizada (SOL) e recristalizada (REC).

4. CONCLUSÕES

- 1- A liga fundida possui uma estrutura bifásica, CFC e HC.
- 2- Ocorre transformação quase completa de martensita atômica após o tratamento de solubilização à 1200°C por 12 horas;
- 3- A recristalização e, consequente redução de tamanho de grão, interfere na fração de martensita atômica.
- 4- A microestrutura revela um fino arranjo de linhas retas transgranulares típicas da martensita em concordância com a literatura.
- 5- As maclas interferem no comportamento de formação da martensita.
- 6- Apesar de diferentes frações de fase ϵ , não ocorreu uma grande variação de dureza.

5. REFERÊNCIAS

- Davis, J.R., 2000, "ASTM Specialty Handbook – Nickel, Cobalt and their alloys", ASM International.
- Falqueto, L.E., Butkus, D.J., De Mello, J.D.B., Bozzi, A.C., Scandian, C., 2017, "Sliding wear of cobalto-based alloys used in rolling seamless tubes", *Wear*, v. 376-377, p. 1739-1746.
- Hirth, J. e Lothe, J., 1983, "Theory of Dislocation", Krieger Publishing Company.
- Huang, P. e López, H.F., 1999, "Effect of grain size on development of athermal and strain induced ϵ martensite in Co-Cr-Mo implant alloy", *Material Science and Technology*, v. 15, p. 157-164.
- López, H.F. e Saldívar-García, A.J., 2008, "Martensitic Transformation in a Cast Co-Cr-Mo-C Alloy", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 39A, p. 8-18.
- Olson, G.B. e Cohen, M., 1976, "A general mechanism of martensitic nucleation Part. I General concepts and the FCC→HCP transformation", *Metallurgical Transactions A*, v. 7A, p. 1897-1904.
- Petrov, Y.N. et al., 2015, "Influence of microstructural modifications induced by ultrasonic impact treatment on hardening and corrosion behavior of wrought Co-Cr-Mo biomedical alloy", *Material Science and Engineering C*.
- Raghavan, V. e Cohen, M., 1970, "Measurement and Interpretation of Isothermal-Martensitics Kinetics", Depart. of Metallurgy and Materials Science, Massachusetts Institute of Technology.
- Rajan, K., 1982, "Phase transformations in a wrought Co-Cr-Mo-C alloy". *Metallurgical Transactions A*, v. 13A, p. 1161-1166.

- Ramirez-Ledesma, A., Lopez-Molina, E., Lopez, H.F., Juarez-Islas, J.A., 2016, "Athermal ϵ -martensite transformation in a Co-20Cr: Effect of rapid solidification on plate nucleation", *Acta Materialia*, v. 111, p. 138-147.
- Romero, M.C., Barbarioli, J.L., Tschiptschin, A.P., Scandian, C., 2017, "Cavitation erosion resistance of a Co28Cr22Fe alloy". 24th COBEM – ABCM.
- Sage, M. e Guillaud, C., 1950, "Méthode d'analyse quantitative des variétés allotropiques du cobalto par le rayons X". *Revue de metallurgie*, v.47, p. 139-145.
- Saldívar-García, J., Maní Medrano, A., Salinas Rodríguez, A., 1999, "Effect of solution treatment on the FCC/HCP isothermal martensitic transformation in Co-27Cr-5Mo-0,05C aged at 800°C", *Scripta Materialia*, v. 40, p. 717-722.
- Song, C.B., Park, H.B., Seong, H.G., López, H.F., 2006, "Development of athermal ϵ -martensite in atomized Co-Cr-Mo-C implant alloy powders", *Acta Biomaterialia*, v. 2, p. 685-691.
- Vander-Sande, J.B., Coke, J.R., Wulff, J., 1976, "A transmission electron microscopy study of the mechanisms of strengthening in heat-treated Co-Cr-Mo-C alloys". *Metallurgical Transactions A*, v. 7A, p. 389-397.
- Yang, D.Z. e Wayman, C.M., 1984, "Slow growth of isothermal lath martensite in an Fe-21Ni-4Mn alloy". *Acta Metallurgica*, v. 32, p. 949-954.

6. RESPONSABILIDADE AUTORAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

ATHERMAL MARTENSITIC TRANSFORMATION IN A CO30CR19FE ALLOY

M.C. Romero¹, manu.curbani@gmail.com
J.Barbarioli¹, julianabarbarioli.1@gmail.com
M.C.S. de Macêdo¹, mcamargo0207@gmail.com
A.P.Tschiptschin², antschip@usp.br
C.Scandian¹, cherlio@gmail.com

¹ Federal University of Espírito Santo, Department of Mechanical Engineering, CTIII, Vitória, 29075-910, Brazil.

² University of São Paulo, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Av. Prof. Mello Moraes 2463, 05508-030, São Paulo, Brazil.

Abstract: *The aim of this work is to evaluate the athermic ϵ -martensitic transformation in a non-standard cobalt alloy (Co30Cr19Fe) after solution and recrystallization treatments. X-ray diffraction confirms the presence of HC (hexagonal compact) phase in as-cast condition, and an increase in the fraction of this phase, reaching almost 100%, after solution treatment. To characterize the microstructure and the microhardness of martensite.. The microstructure of the samples show an array of straight parallels lines corroborating the formation of martensite. Microhardness tests revealed indentation size effect (ISE) and there was no variation of this property between the studied conditions: as-cast, solution-treated and recrystallized.*

Keywords: Cobalt alloy, Solution treatment, Athermal martensite, As-cast, Recrystallization.