

# AÇOS FERRAMENTA PARA TRABALHO A QUENTE COM BAIXO TEOR DE SILÍCIO: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES<sup>1</sup>

Rafael Agnelli Mesquita<sup>2</sup>  
Celso Antonio Barbosa<sup>3</sup>  
Cristiane Sales Gonçalves<sup>4</sup>  
Hans-Jürgen Kestenbach<sup>5</sup>

## Resumo

Os aços ferramenta para trabalho a quente são empregados como matrizes para conformação de metais em alta temperatura. Recentemente, novos aços ferramenta, com menor teor de silício, têm sido utilizados, gerando substancial melhoria de desempenho das matrizes. O presente trabalho discute resultados da caracterização mecânica e microestrutural de tais aços, também apresentando algumas análises de casos. As propriedades mecânicas foram avaliadas quanto à dureza e tenacidade em impacto, em função da temperatura de revenimento. Para caracterização microestrutural, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, com o objetivo de caracterizar os carbonetos secundários, os principais responsáveis pelo endurecimento dos materiais. São observadas diferenças significativas dos carbonetos secundários em função do teor de silício, estando relacionadas, diretamente, às propriedades mecânicas avaliadas. A redução do teor de silício diminui a presença de carbonetos finos e agulhados; isto pode explicar a menor tenacidade dos aços ferramenta de alto teor de silício, sendo proposto um possível mecanismo. Desta forma, os resultados mecânicos e microestruturais justificam o aumento de desempenho desta nova classe de aços ferramenta para trabalho a quente, com menor teor de silício.

**Palavras-chave:** Aço ferramenta para trabalho a quente; H11; Silício; Tenacidade.

## LOW SILICON HOT WORK TOOL STEELS: CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS

### Abstracts

Hot work tool steels are mainly used as dies for hot forming processes. New grades have been recently developed, with lower silicon content, leading to substantial performance increase. The present paper describes the mechanical properties and microstructural characterization of such hot work steels, as well as case studies. Hardness and toughness were determined for a wide range of tempering temperatures; concerning microstructural characterization, transmission electron microscopy was used for observing secondary carbides – the main responsible for the hot strength of these steels. Important differences were observed regarding the secondary carbides versus silicon content, being also directly related to mechanical properties. The reduction in silicon content reduces the amount of fine needle shaped carbides; this can explain the lower toughness of high silicon content grades and a possible mechanism is proposed. Therefore, the microstructural and mechanical results enable the understanding of the higher performance of this new class of hot work tool steels, with lower silicon content.

**Key words:** Hot work tool steel; H11; Phosphorous; Silicon; Toughness.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro de Materiais, membro da ABM, Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Pesquisador da Villares Metals S. A., Sumaré, SP, Brasil, e-mail: rafael.mesquita@villares.com.br.

<sup>3</sup> Engenheiro Metalurgista, membro da ABM, Gerente de Tecnologia da Villares Metals S. A., Sumaré - SP, Brasil, e-mail: celso.barbosa@villares.com.br.

<sup>4</sup> Estudante do curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil, e-mail: g240907@polvo.ufscar.br.

<sup>5</sup> Ph.D., membro da ABM, Professor Titular da Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Materiais, São Carlos, SP, Brasil, e-mail: dhjk@power.ufscar.br.

# 1 INTRODUÇÃO

Os aços ferramenta para trabalho a quente são desenvolvidos para aplicação em matrizes, moldes, punções e outros dispositivos, genericamente designados por ferramentas, utilizados em processos de conformação de materiais em alta temperatura. Três principais processos principais utilizam tais ferramentas: o forjamento a quente de aços e outras ligas metálicas, extrusão de ligas não ferrosas, principalmente ligas de alumínio, e fundição de ligas leves, das quais o alumínio é, também, o principal material.<sup>[1]</sup> Os aços para trabalho a quente diferenciam-se dos aços comuns ao carbono ou aços baixa liga por diversos fatores, mas principalmente pela sua aplicação. Em geral, os aços baixa liga buscam atender requisitos mínimos de resistência mecânica para uma dada aplicação, visando a não ocorrência de uma falha. Os aços ferramenta para trabalho a quente, por outro lado, são empregados em moldes ou matrizes utilizadas até a exaustão. Ou seja, a falha sempre ocorrerá, de maneira mais acelerada ou mais retardada, dependendo do material empregado na matriz e da sua aplicação em questão <sup>[2]</sup>.

Esta característica das ferramentas de trabalho a quente motiva a contínua melhoria, em relação a todos os fatores que interagem em sua aplicação. Especificamente em relação ao material empregado, ou seja, ao aço ferramenta, existe uma constante evolução, em termos de melhorias do processo de sua manufatura ou da composição química empregada. Neste último aspecto, as possibilidades de alteração são muitas, dada a larga faixa de composição química possível de aplicação.<sup>[1]</sup> Os aços ferramenta para trabalho a quente, em geral, possuem mais de 5% (em massa) de elementos de liga, sendo os principais o Cr, o Mo, o V e o W.

Os principais aços para trabalho a quente são os da série AISI (*American Iron and Steel Institute*) H (classe *Hot*).<sup>[1]</sup> E, nesta classe, os principais representantes são os aços H11 e H13. O primeiro é utilizado pela indústria desde a década de 30 e o segundo é mais recente, por volta da década de 70. Ambos possuem composição química próxima, com 5% Cr e cerca de 1,3%Mo, sendo a diferença o teor de V: 0,45% para o H11 e 0,90% para o H13. O H11 e o H13 também possuem uma característica comum – de possuir 1% de Si, acima dos 0,30% usuais dos aços.

Recentes trabalhos tecnológicos mostraram significativa melhoria de propriedades mecânicas com modificações dos teores de silício, fósforo, cromo e molibdênio do aço H11.<sup>[2-8]</sup> Nestes aços, uma característica comum é o menor teor de silício, reduzido de 1% do aço H11 para entre 0,30% e 0,10%. Isto tem se mostrado importante, principalmente, para aplicações em que alta tenacidade é necessária, como matrizes para fundição sob pressão de alumínio.

Apesar da expressiva alteração de propriedades, poucos estudos<sup>[9-12]</sup> dedicaram-se a entender a metalurgia envolvida. Em relação ao teor de Si, não existem estudos na literatura mostrando sua influência na precipitação secundária do aço H11 ou H13, bem como de aspectos relativos aos carbonetos que poderiam influenciar a tenacidade do material. Uma primeira análise neste sentido foi feita em trabalho anterior,<sup>[13]</sup> observando significativas diferenças dos carbonetos secundários de ligas de alto e baixo teor de silício. O presente trabalho analisa mais a fundo tais diferenças, em termos da identificação e microanálise dos carbonetos, também descrevendo a relação de tais aspectos às propriedades mecânicas do material. Assim, objetiva aprofundar a discussão da influência das alterações no teor de Si nos carbonetos secundários do aço H11, e a possível relação da redução do Si com o aumento da tenacidade.

Além da avaliação microestrutural, exemplos de aplicação dos aços de baixo silício são, também, apresentados. Desta forma, as melhorias de propriedades, medidas em laboratório, são correlacionadas aos testes de campo. Para tanto, são avaliadas matrizes de forjamento e fundição sob pressão, comparando um aço de baixo teor de silício, denominado comercialmente por TENAX 300,<sup>[2,7]</sup> ao aço H13 tradicional.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A avaliação do efeito do silício no aço H11 foi feita com base em corridas experimentais (Tabela 1), em dois diferentes teores de fósforo. Os lingotes, de aproximadamente 50 kg e 140 mm de seção média, foram forjados para bitolas quadradas de 70 mm, totalizando 4 vezes de redução em área. Prévio ao forjamento, foi realizado um patamar de 20 horas em alta temperatura, visando homogeneizar a microestrutura e reduzir possíveis efeitos de microsegregação. Os materiais foram recozidos em um ciclo denominado recozimento especial, envolvendo austenitização, resfriamento rápido e revenimento em alta temperatura (subcrítico), seguido de resfriamento lento. Estas etapas de processamento visam obter a microestrutura mais adequada para esses materiais, conforme discutido na referência.<sup>[14]</sup>

**Tabela 1:** Composição química das corridas para estudo, % em massa e balanço em Fe. Ligas cujo objetivo é avaliar o efeito do Si e P nas propriedades mecânicas e na microestrutura.

Liga/ Ident.	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	V	Ti	Al	P	S ppm	N ppm	O ppm
<b>4- 2Si</b>	0,38	<b>2,06</b>	0,35	5,05	0,20	1,33	0,10	0,40	0,007	0,038	<b>0,029</b>	40	44	12
<b>1- 1Si</b>	0,36	<b>0,98</b>	0,35	5,03	0,19	1,30	0,10	0,41	0,006	0,023	<b>0,026</b>	38	39	21
<b>2- 0,3Si</b>	0,35	<b>0,29</b>	0,35	5,09	0,20	1,29	0,10	0,42	<0,005	0,019	<b>0,027</b>	40	35	12
<b>3- 0,06Si</b>	0,35	<b>0,06</b>	0,36	5,02	0,20	1,27	0,09	0,42	<0,005	0,028	<b>0,026</b>	35	18	32
<b>8- 2Si_bP</b>	0,36	<b>1,96</b>	0,35	4,97	0,20	1,28	0,10	0,41	0,007	0,042	<b>0,012</b>	40	27	31
<b>5- 1Si_bP</b>	0,36	<b>1,03</b>	0,36	5,03	0,20	1,31	0,11	0,43	0,006	0,036	<b>0,010</b>	40	22	29
<b>6- 0,3Si_bP</b>	0,35	<b>0,30</b>	0,35	4,98	0,21	1,30	0,09	0,42	<0,005	0,020	<b>0,010</b>	35	36	20
<b>7- 0,06Si_bP</b>	0,36	<b>0,06</b>	0,35	4,99	0,20	1,31	0,11	0,42	<0,005	0,022	<b>0,011</b>	40	33	15

Os corpos de impacto foram usinados e entalhados em V, na direção transversal e a meio-raio da seção. Após ensaio, foram utilizados para as medidas de dureza. O tratamento térmico consistiu de têmpera, com austenitização a 1020°C por 30 min para todas as ligas, e duplo revenimento de duas horas em temperaturas entre 400 e 650 °C.

As análises de microscopia de transmissão foram realizadas em réplicas de extração, com filme de carbono aproximadamente 300 Å, aplicado após polimento e ataque com nital 4% por 5s. As réplicas foram extraídas por imersão em nital 10% ou por ataque eletrolítico com ácido clorídrico 10%, coletadas em grades de cobre e imersas em água destilada.

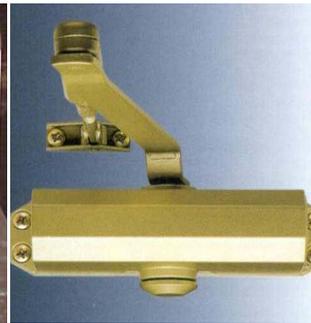
## 3 RESULTADOS

Antes da avaliação das propriedades, é interessante ser analisada a melhoria de desempenho dos aços ferramenta H11 modificados, com baixo teor de silício. Comercialmente, este material é denominado TENAX 300. Na Figura 1, duas aplicações são apresentadas, em que este aço foi comparado ao aço H13 tradicional. Em ambas, melhorias significativas foram observadas. A análise das aplicações mostra que, em ambos os casos, a vida útil era determinada por trincas – trincas mecânicas na matriz de forjamento e trincas térmicas na matriz de fundição sob pressão. Portanto, a melhor tenacidade do aço TENAX 300 explica os ganhos observados. Explicações mais detalhadas são mostradas em Mesquita, França e Barbosa.<sup>[2]</sup>

Para caracterização das propriedades mecânicas, a Figura 2 deve ser avaliada, apresentando a dureza e energia de impacto, para diversas temperaturas de revenimento. Diferenças significativas entre as várias ligas podem ser observadas, principalmente em relação ao teor de silício. Primeiramente, é observada maior dureza nas ligas de alto silício para temperaturas de revenimento abaixo de 600°C. Em temperaturas maiores, por

outro lado, as durezas são praticamente coincidentes. Da mesma forma, o silício também afeta a tenacidade das ligas: abaixo de 600°C, a tenacidade em impacto é menor para as ligas de mais alto teor de Si, podendo este resultado ser atribuído à maior dureza destas ligas. Contudo, acima de 600°C, persiste a diferença significativa em tenacidade, apesar das durezas serem praticamente coincidentes. Esses resultados coincidem com o observado por Garrison,<sup>[9]</sup> que primeiro identificou o fenômeno. Porém, indicam um fato interessante, principalmente para o revenimento duplo por 2h a 625 °C. Nesta temperatura, ocorre um mínimo de energia de impacto nas ligas de alto teor de fósforo, ou seja, redução da tenacidade mesmo com diminuição da dureza; assim, um fenômeno de fragilização é claramente identificado. Nas ligas com baixo Si, contudo, esta redução deixa de ocorrer, sendo o aumento da energia de impacto, aparentemente, dependente apenas da redução da dureza.

- ✓ Produto: suporte de motor.
- ✓ Ferramenta: matriz de forjamento a quente.
- ✓ Material forjado: aço médio teor de carbono.
- ✓ Velocidade de aplicação dos golpes: lenta, típica de forjamento em prensa.
- ✓ Aço ferramenta utilizado anteriormente: AISI H13.
- ✓ Aço testado: TENAX 300.
- ✓ Ganho de vida útil obtido com a substituição: **+40 %**.

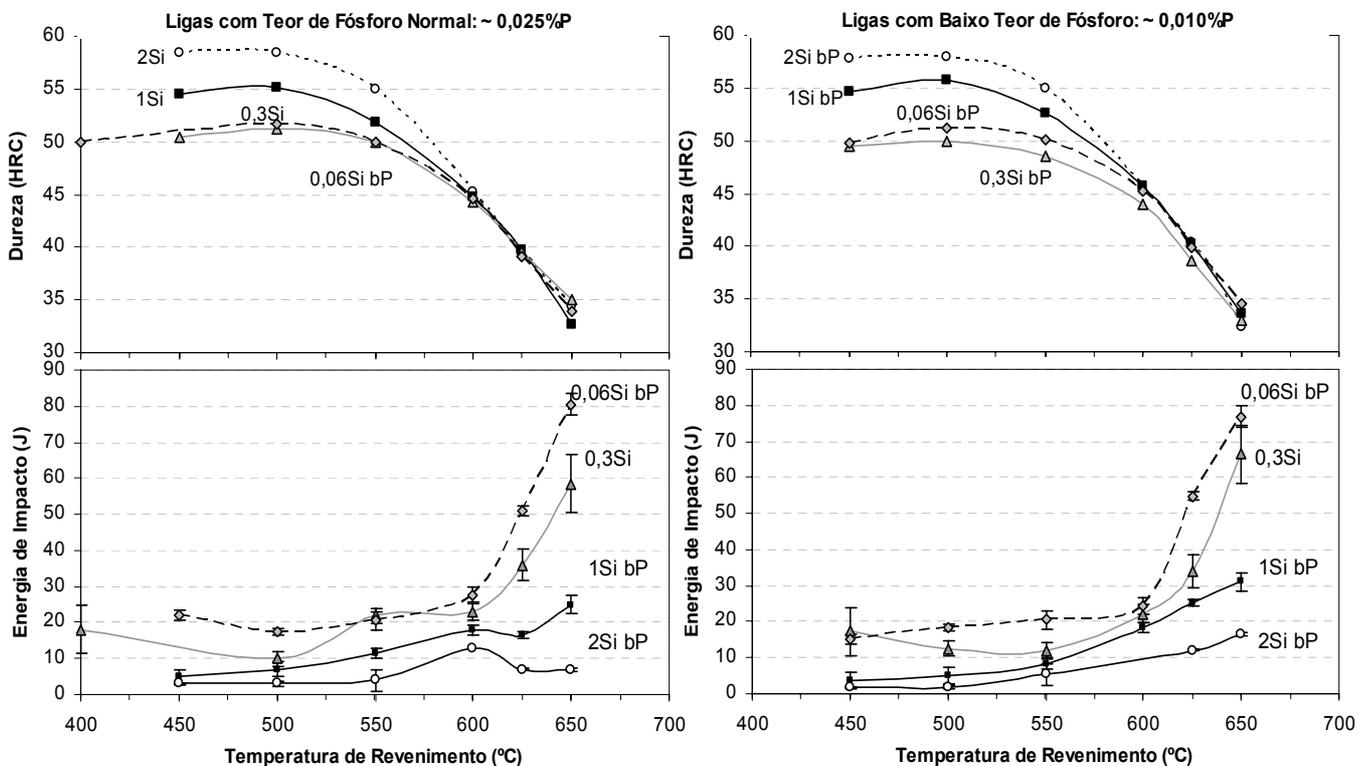


- ✓ Produto: Mola hidráulica aérea.
- ✓ Ferramenta: cavidade e macho para fundição sob pressão. Cantos vivos facilitando trincas.
- ✓ Aço ferramenta utilizado anteriormente: AISI H13.
- ✓ Aço testado: TENAX 300 com refusão por ESR.
- ✓ Ganho de vida útil com a substituição: **+270%**.

a)

b)

**Figura 1:** a) matriz de forjamento e b) peça obtida por matriz de fundição sob pressão, em que o aço TENAX 300 foi aplicado em substituição ao aço H13. Os dados das aplicações são mostrados ao lado das figuras.



a)

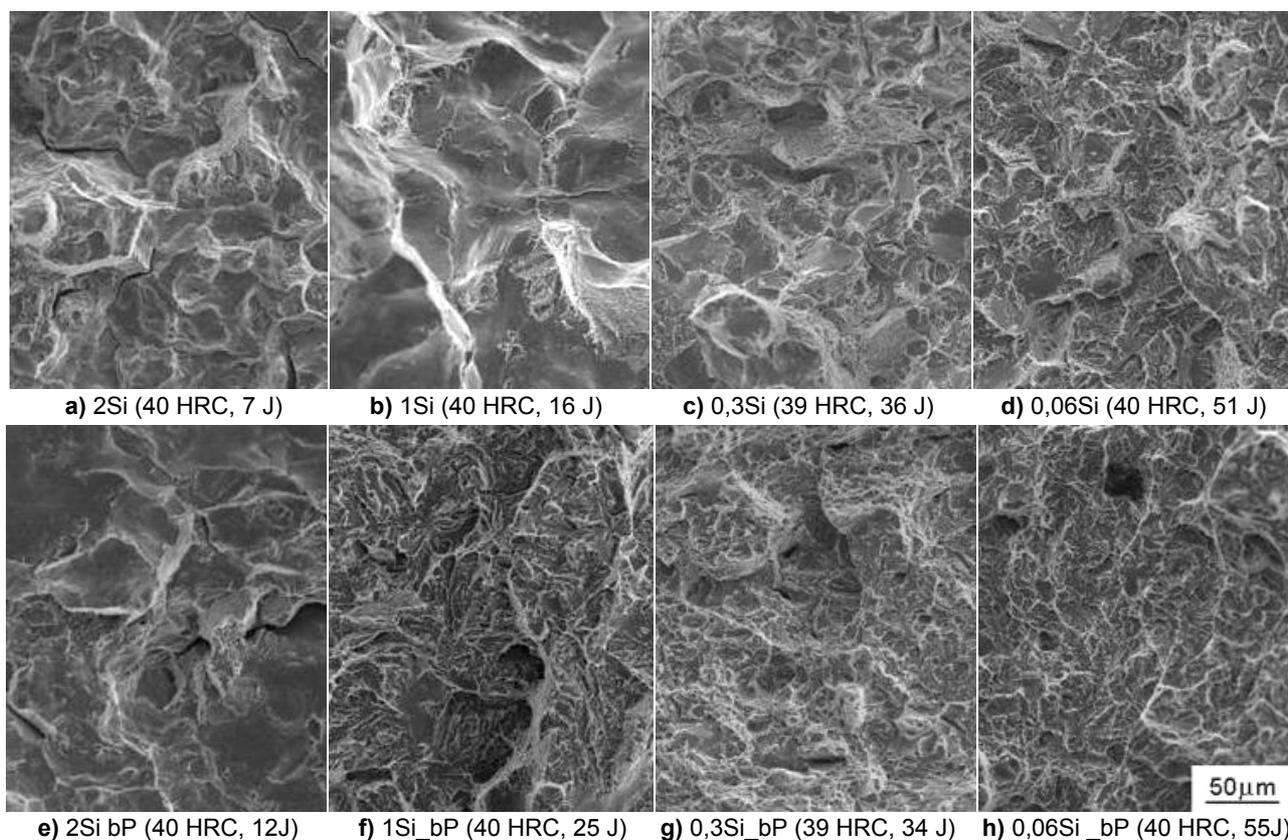
b)

**Figura 2:** Dureza (curva superior) e Energia de Impacto (curva inferior) em função da temperatura de revenimento do aço H11 com Si entre 0,06 e 2,0%, e dois teores de fósforo. As barras de erro indicam o um desvio padrão das medidas.

A redução do teor de fósforo nas ligas com mais alto teor de silício, 1 e 2%, indica eliminação do mínimo observado após revenimento a 625°C. Contudo, não são atingidos os mesmos níveis de impacto que as ligas de baixo silício. Por exemplo, a energia de impacto após revenimento a 625°C para o H11 com 1% Si aumenta de 16 para 25J com a redução do teor de fósforo, enquanto ao aço com 0,05% Si possui energia de 51J, mesmo com alto teor de fósforo.

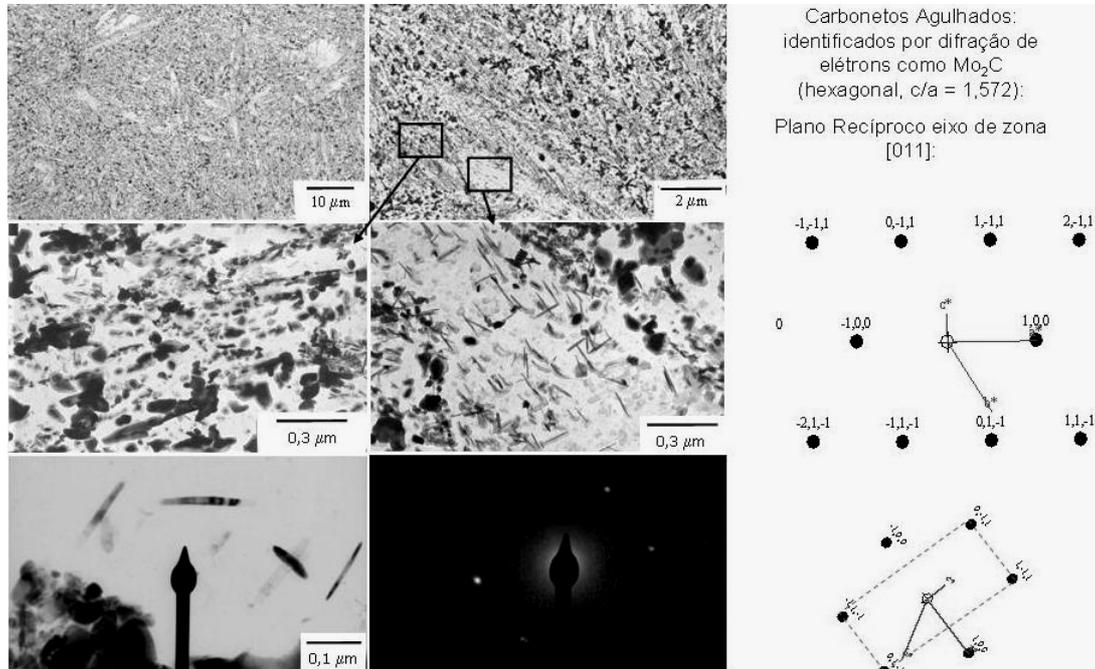
As fraturas dos corpos de prova de impacto, mostradas na Figura 3, apontam predominância intergranular para as ligas de alto teor de silício. O aspecto muda para fratura tipicamente clivagem transgranular, à medida em que reduz o teor de silício, sendo também observada a presença cavidades, típicas de fratura dúctil, nas ligas de baixo teor de silício. Em relação ao fósforo, a mudança de aspecto intergranular para dúctil ocorre de maneira mais acentuada.

Em termos dos carbonetos secundários, o aço H11 possui, tipicamente, carbonetos agulhados e carbonetos mais arredondados, como os mostrados nas Figuras 4 e 5. Em ambas as figuras, são observadas duas regiões distintas: uma com maior concentração de carbonetos arredondados e outra com carbonetos na forma de agulha. A difração de elétrons permitiu identificar os carbonetos agulhados da liga de alto Si como do tipo  $M_2C$  (identificado como  $Mo_2C$ , conforme legenda da Figura 4). Os outros carbonetos ainda não foram identificados, mas a literatura indica que podem ser do tipo  $M_7C_3$  ou  $M_6C$ .<sup>[15-20]</sup> Na liga de baixo Si, os carbonetos possuem morfologia menos agulhada que as de alto Si; foram identificados como carbonetos tipo  $M_3C$  (Figura 5). Além de tipos diferentes, os carbonetos  $M_2C$ , do H11 com 2% de silício, estão em menor quantidade e tamanho que os carbonetos  $M_3C$ , do H11 de baixo teor de silício. Em média, os carbonetos agulhados  $M_2C$  possuem espessura de 100 Å por comprimento de 1000 Å, enquanto os na liga com menor teor de Si apresentam cerca do dobro dessas dimensões.

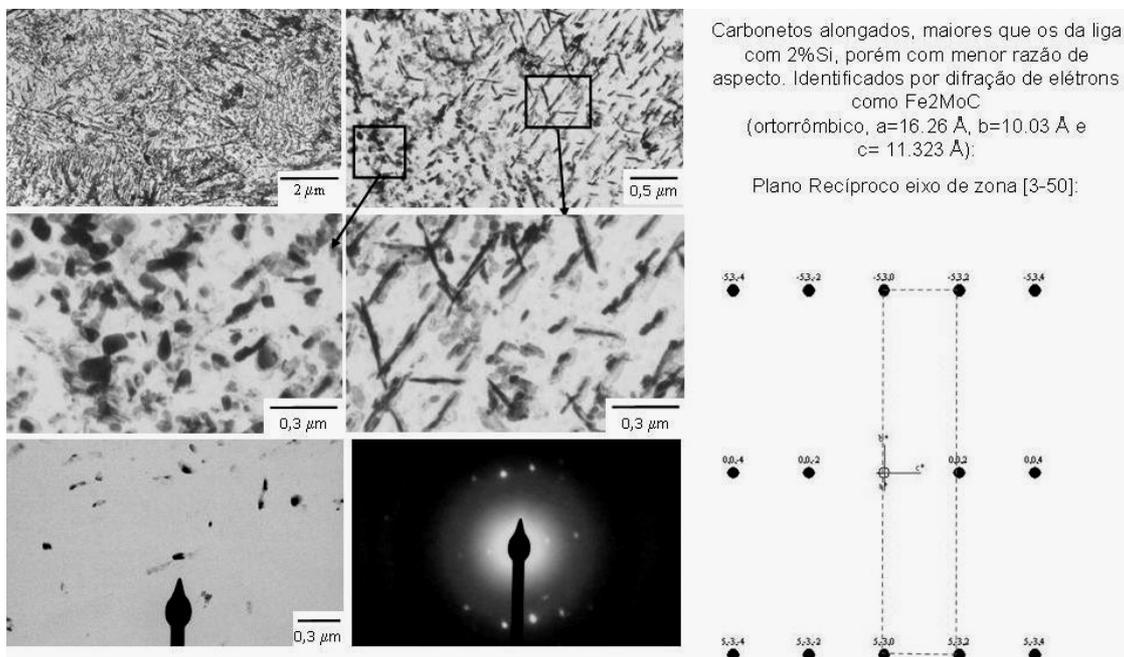


**Figura 3:** Fraturas obtidas em microscopia eletrônica de varredura para as ligas estudadas (ver composições na Tabela 1), revenidas a 625°C. Abaixo das fotomicrograficas, é mostrado o teor de silício e a sigla “bP” nas ligas de baixo teor de fósforo, bem como a energia de impacto e a dureza.

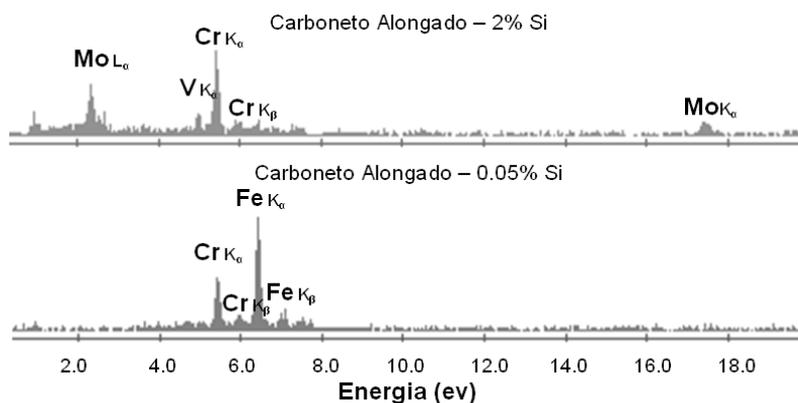
Os elementos de liga presentes nos carbonetos foram comparados, por microanálise via EDS, nas ligas de alto e baixo teor de silício, como mostra a Figura 6. São encontrados os elementos Mo, V e Cr nos carbonetos agulhados da liga de alto teor de silício, com baixa quantidade de ferro. Contudo, nos carbonetos alongados das ligas de baixo teor de silício, são apenas encontrados os elementos Cr e Fe. Portanto, a microanálise mostra que tais carbonetos são, realmente, diferentes.



**Figura 4:** Carbonetos no aço H11 (réplicas de extração), na liga com 2% de silício, após revenimento a 625°C. Os carbonetos agulhados foram identificados por difração de elétrons em área selecionada; plano recíproco mostrado corresponde ao plano de eixo de zona [011] (ou [01-11]) do carboneto hexagonal  $\text{Mo}_2\text{C}$ .



**Figura 5:** Carbonetos observados em réplicas de extração do aço H11, com 0,06% de silício (4 micrografias superiores), após revenimento a 625°C. Os carbonetos alongados foram identificados por difração de elétrons em área selecionada, na liga de 0,30% de silício (2 micrografias inferiores); o plano recíproco mostrado corresponde ao plano de eixo de zona [3-50] do carboneto ortorrômbico  $\text{Fe}_2\text{MoC}$ .



**Figura 6:** Microanálise por EDS dos carbonetos agulhados das ligas de alto e baixo teor de silício. O resultado apresenta um espectro representativo de 10 análises realizadas. Análises conduzidas em réplicas de extração, em filmes de carbono sobre grade de cobre; os picos de cobre foram retirados digitalmente.

## 4 DISCUSSÃO

### 4.1 Explicações Baseadas na Segregação de Fósforo

A primeira explicação do efeito do silício na tenacidade do aço H11 foi feita por Ule et. al.<sup>[12]</sup> Mostram, detalhadamente, o efeito fragilizante de longos tratamentos a 600°C sobre o aço H11 com teor de silício usual (1%), sendo a energia de ativação do processo próxima à energia de ativação para difusão do fósforo na ferrita. Apesar do trabalho sistematicamente provar a segregação de fósforo nas interfaces, ele não explica o efeito do silício. Se a fragilidade estivesse relacionada à co-segregação de silício e fósforo, a energia do processo seria controlado pela difusão do silício, que possui energia de ativação significativamente maior, como concluído pelo próprio autor<sup>[12]</sup>.

Apesar de presente, a segregação de fósforo, portanto, parece não ser o único mecanismo causador da fragilidade nos aços ferramenta. Quatro outras evidências na literatura reforçam esta tese. Primeiro porque, mesmo para tempo de 24 horas de tratamento,<sup>[12]</sup> a fragilização não é suficientemente elevada quanto a observada pelo aumento do teor de silício (Figura 1). Segundo, porque o trabalho de Ule et. al.<sup>[12]</sup> mostra que praticamente inexistente alteração na tenacidade por longos tratamentos em temperaturas acima de 650°C – indicando não haver segregação de fósforo nestas condições. Porém, as diferenças de tenacidade das ligas de alto e baixo silício ainda persistem nesta temperatura. Um terceiro resultado interessante é levantado por Umino et. al.<sup>[11]</sup>, mostrando que o efeito do silício na tenacidade a fratura somente ocorre para microestrutura martensítica; para corpos de prova com microestrutura bainítica, praticamente não existem diferenças de tenacidade das ligas com alto e baixo teor de Si. E, finalmente, um quarto resultado, do trabalho de Garrison:<sup>[9]</sup> em resultados preliminares de espectroscopia Auger, encontrou a presença de fósforo na interface nas fraturas, porém não a presença de Si. Portanto, outra explicação mostra-se necessária, como descrito a seguir.

### 4.2 Resultados do Presente Trabalho e Correlação com a Fragilidade da Martensita Revenida

A literatura é vasta sobre o assunto de fragilidade de revenido,<sup>[21-31]</sup> dividida em dois fenômenos nos aços baixa liga.<sup>[21-23]</sup> O primeiro, da fragilidade de revenido clássica, presente após revenido em alta temperatura,<sup>[21-23]</sup> entre 500 e 600°C. Esta foi avaliada por diversos autores,<sup>[21-23]</sup> como causada pela segregação de elementos nas interfaces e contornos de ripas ou do grão austenítico. Depende da difusão e, portanto, do tempo e da temperatura. É do tipo reversível, ocorrendo quando o material for submetido às temperatura de fragilização, mesmo se revenido em temperaturas diferentes.

O segundo mecanismo é a fragilidade de baixa temperatura, em torno de 350°C, [21,24-31] conhecido como fragilidade da martensita revenida (*temper martensite embrittlement*). É não reversível e, conforme a literatura, [16,21,28-31] causado no início da precipitação cementita, em agulhas muito finas. Alguns autores mostram, também, que a decomposição da austenita retida auxilia o fenômeno, [26,27] gerando carbonetos em regiões interfásicas. Apesar deste aspecto, é observado que o mecanismo básico está sempre ligado à formação de carbonetos em um contorno de grão, seja ele do grão austenítico prévio ou entre as ripas de martensita, que enfraquecem a coesão entre os grãos e facilitam a fratura. Em caso de fratura intergranular (pelos grãos austeníticos), o fenômeno é acompanhado pela segregação de elementos como fósforo e enxofre que, durante a austenitização, migram para os contornos. [16,28,30,31]

O efeito dos carbonetos na fragilidade de revenido do aço H11 deve, portanto, ser considerado\*, dadas as diferenças observadas nos carbonetos das ligas de alto e baixo teor de silício (Figura 4 e Figura 5). Como observado, os carbonetos  $M_2C$  são formados com tamanho significativamente mais fino nas ligas com alto teor de silício; a literatura, coincidentemente, aponta que a presença de cementita fina e agulhada nas interfaces [21,24-31] causa a fragilidade da martensita revenida. Esta correlação poderia explicar a maior fragilidade do aço H11 com alto teor de silício, em um mecanismo próximo à fragilidade da martensita revenida dos aços baixa liga: no H11 causada por carbonetos finos  $M_2C$  e nos aços baixa liga por cementita fina. Com efeito, o trabalho de Okuno [20] mostra que tais carbonetos  $M_2C$  finos são formados mais facilmente a partir da bainita do que da martensita, e isto acarreta em menor tenacidade para o material bainítico.

Um exemplo interessante do efeito dos carbonetos na fragilidade da martensita revenida, relativo ao efeito do silício, foi observado nos estudos de aços 43XX. [32] Como conhecido, o silício retarda a formação de cementita. [32,33] E, para o aço 4340, a literatura aponta que este deslocamento da cementita para temperaturas maiores também desloca a fragilidade de revenido para temperaturas mais altas, de modo que o início da fragilidade deste aço coincide com a precipitação do  $M_3C$ . [16,33]

Os resultados do presente trabalho, em termos dos carbonetos e da sua relação com a tenacidade, podem ser considerados análogos ao ocorrido no 4340. No aço H11 com alto silício, carbonetos finos  $M_2C$  são formados em quantidade muito maior o que, de acordo com o mecanismo de fragilidade da martensita revenida, reduziria a tenacidade. A redução do teor de silício afeta a formação da cementita no revenimento, também alterando os carbonetos de liga; assim, a tenacidade aumentaria pela eliminação dos carbonetos finos  $M_2C$ . Isto também explicaria os resultados do trabalho de Umino et. al., [11] no qual a diferença do teor de silício é apenas observada em ligas com microestrutura martensítica. Quando a microestrutura é bainítica, o efeito do silício na formação da cementita deixa de ser importante e, conseqüentemente, não existe efeito do teor de silício.

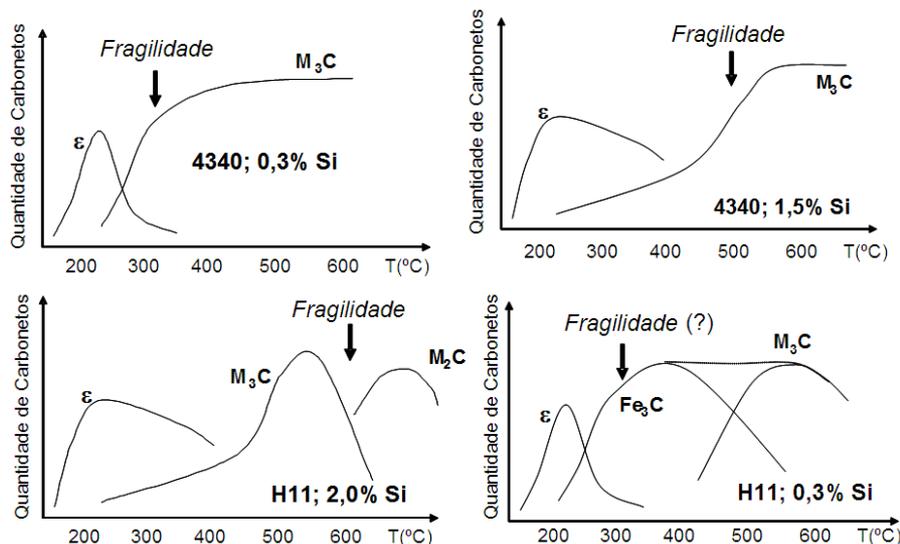
Um possível mecanismo é proposto na Figura 7, comparando o efeito do silício no 4340 e no aço H11. A redução do teor de silício acelera a formação da cementita e facilita a formação dos carbonetos de liga, em menores temperaturas, dificultando o surgimento dos carbonetos finos e agulhados tipo  $M_2C$ , que precipitam apenas em alta temperatura.

Um outro ponto precisa, ainda, ser considerado – do aspecto intergranular das fraturas das ligas de alto teor de silício e, principalmente, também de alto teor de fósforo. Como a precipitação do  $M_2C$  ocorre em alta temperatura, a fragilidade poderia ocorrer pelos dois modos de fragilização de revenido – por carbonetos e impurezas. Com efeito, Briant [24,28,29] discute este mesmo aspecto em um aço baixa liga, notando que fraturas intergranulares são promovidas após fragilidade de revenido em baixa temperatura, como associação do efeito dos carbonetos precipitados e da segregação em contornos de grão, ocorrida durante a austenitização. Nos aços do presente trabalho, quanto menor o teor de silício, menor a tendência de fratura intergranular, já que os carbonetos  $M_2C$  agulhados

---

\* Na literatura, não foram encontrados trabalhos dedicados à comparação da morfologia e dos tipos de carbonetos formados nos aços H11 de alto e baixo teor de silício.

não estão presentes. E, para as amostras com menor teor de fósforo, a observação de fratura intergranular é menor, visto que este elemento tende a não fragilizar a interface dos contornos de grão austeníticos. Porém, a tenacidade das ligas de baixo fósforo e alto silício ainda é baixa, porque o efeito da fragilização pelos carbonetos finos  $M_2C$  deve ser mais importante.



**Figura 7:** Representação esquemática do efeito do silício, conhecido no aço 4340, e proposto no presente trabalho para o aço H11. Por retardar a formação da cementita, o H11 com alto teor de silício promove a formação de carbonetos  $M_2C$  mais finos, causando fragilidade em alta temperatura.

Todo o efeito do silício, discutido anteriormente, tem relação com a cinética de precipitação dos carbonetos, durante o revenimento. Por atrasar a formação da cementita, as ligas de alto silício trariam condições cinéticas e termodinâmicas para formação do  $M_2C$ . Estudos estão sendo conduzidos neste sentido, avaliando a cinética de formação dos carbonetos, para altas temperaturas (em torno de  $625^{\circ}C$ ) e diversos tempos de revenimento.

## 5 CONCLUSÕES

- Os teores de silício e fósforo influem significativamente na tenacidade dos aços ferramenta para trabalho a quente. A redução do teor destes elementos, principalmente do silício, gera expressivo aumento na tenacidade.

- O silício influencia significativamente a precipitação dos carbonetos, principalmente os alongados do tipo  $M_2C$  ricos em molibdênio. A quantidade destes carbonetos é significativamente maior nas ligas de alto teor de silício. Mas, nas ligas com baixo teor deste elemento, são encontrados outros carbonetos alongados maiores, de estequiometria  $M_3C$ , ricos em cromo e ferro, porém com quantidades desprezíveis de molibdênio.

- Poucos resultados de literatura existem sobre o efeito do silício na fragilidade de revenido dos aços para trabalho a quente, alguns apontando que este fenômeno é causado pela segregação de impurezas. Os resultados do presente trabalho e a sua correção com a literatura apontam que o efeito do silício na precipitação de carbonetos é, também, significativo para a explicação da maior tenacidade nas ligas de baixo teor de silício.

- A princípio, os resultados apontam que o silício muda a seqüência de precipitação dos carbonetos de liga, gerando os carbonetos finos tipo  $M_2C$  e diminuindo a tenacidade das ligas de alto silício. Outros tratamentos térmicos serão conduzidos para comprovar esta tese.

## REFERÊNCIAS

- 1 ROBERTS, G.; KRAUSS, G.; KENNEDY, R. **Tool Steels**. 5. ed. Materials Park, Ohio: ASM Int., 1998. p. 1-123 e p. 219-250.
- 2 MESQUITA, R. A.; FRANÇA, L. C.; BARBOSA, C. A. Análise de casos e aplicações dos aços TENAX 300 e VHSUPER. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 2 N.1, jul./set. 2005. p. 70-75.
- 3 SCHRUFF, I. Comparison of Properties and Characteristics of Hot-Work Tool Steels X 38 CrMoV 5 1 (Thyrotherm 2343), X 40 CrMoV 5 1 (Thyrotherm 2344), X 32 CrMoV 3 3 (Thyrotherm 2365) and X 38 CrMoV 5 3 (Thyrotherm 2367). **Thyssen Edelst. Tech. Ber.**, Special Issue, May 1990. p. 32-44.
- 4 GRELLIER, A.; SIAUT, M. A new hot work tool steel for high temperature and high stress service conditions, In: 6<sup>th</sup> International Conference Tooling Conference, **Proceedings**, Karlstad, Suécia, pp.33-41, 2002.
- 5 SANDBERG, O.; KLARENFJORD, B.; LINDOW, H. A new hot work tool steel with improved properties, In: 5<sup>th</sup> International Conference on Tooling, **Proceedings**, F. Jeglitsch, R. Ebner e H. Leitner, eds., Leoben, Austria, 1999. pp.601-610.
- 6 FUCHS, K.-D. Hot-Work Tool Steels with Improved Properties for Die Casting Applications. In: 6<sup>th</sup> CONFERENCE ON TOOLING: The Use of Tool Steels: Experience and Research. 6., 2002, Karlstad, Sweden. **Proceedings...** Karlstad: Karlstad University, Sept. 2002, p. 15-22.
- 7 MESQUITA, R. A.; FRANÇA, L. C.; BARBOSA, C. A. Desenvolvimento de Um Novo Aço Ferramenta para Trabalho a Quente com Tenacidade Otimizada. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 57., 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2002. p. 444-453. 1 CD ROM.
- 8 MESQUITA, R. A.; BARBOSA, C. A. Desenvolvimento de um Novo Aço Ferramenta com Superior Resistência A Quente. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 60., 2005, Belo Horizonte. **Anais... Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005. p. 27-37. 1 CD ROM.
- 9 GARRISON JR, W. M. Influence of Silicon on Strength and toughness of 5wt-%Cr Secondary Hardening Steel, **Materials Science and Technology**, v. 3, p. 256-259, April 1987.
- 10 DELAGNES, D.; LAMESLE, P.; MATHON, M.H.; MEBARKI, N.; LEVAILLANT, C. Influence of Silicon Content on the Precipitation of Secondary Carbides and Fatigue Properties of a 5% Cr Tempered Martensitic Steel. **Materials Science & Engineering A**, V. 394, 2005, p. 435-444.
- 11 UMINO, M.; SERA, T.; KONDO, K.; OKADA, Y.; TUBAKINO, H. Effect of Silicon Content on Tempered Hardness, High Temperature Strength and Toughness of Hot Working Tool Steels. **Tetsu-to-Hagane (Journal of the Iron and Steel Institute of Japan)**, v. 89, n. 6. June 2003. p. 673-679.
- 12 ULE, B.; VODOPIVEC, F.; PRISTAVEC, M.; GRESOVNIK, F. Temper Embrittlement of Hot Work Die Steel. **Materials Science and Technology**, v. 6, n. 12, p. 1181-1185, December 1990.
- 13 MESQUITA, R. A.; BARBOSA, C. A. Efeito do Si e P na Tenacidade do Aço H11, Utilizado em Ferramentas de Trabalho a Quente. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 61., 2006, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2006. 1 CD ROM.
- 14 MESQUITA, R. A.; BARBOSA, C. A. Aços Ferramenta de Alto Desempenho para Matrizes de Fundição sob Pressão, **Caderno tecnológico da revista Metalurgia & Materiais**, v. 59, n. 539, p. 17-22, Nov. 2003.
- 15 SCHMIDT, M. L. Effect of Austenitizing Temperature on Laboratory Treated and Large Section Sizes of H-13 Tool Steel, In: KRAUSS, G.; NORDBERG, H. **Tool Materials for Moulds and Dies**. Illinois, EUA: Colorado School of Mines (CSM) Press Center, 1987. p. 118-164.
- 16 BANERJEE, B. R. Embrittlement of High-Strength Tempered Alloy Martensites. **Journal of the Iron and Steel Institute**, V. 203, Part 2, Feb. 1965, p. 166-174.

- 17 SONDEREGGER, B. et. al. Characterization and Simulation of Precipitation Kinetics During Heat Treatment of the Hot-Work Tool Steel X38CrMoV 5-3. In: 7<sup>th</sup> CONFERENCE ON TOOLING: Tooling materials and their applications from research to market. 7., 2006, Turin, Italy. **Proceedings...** Turin: Politecnico di Torino, V. 1, May 2006, p. 533-540.
- 18 LEITNER, H.; CLEMENS, Characterization of Nanometer-Sized Precipitates in Tool Steels. In: 7<sup>th</sup> CONFERENCE ON TOOLING: Tooling materials and their applications from research to market. 7., 2006, Turin, Italy. **Proceedings...** Turin: Politecnico di Torino, V. 1, May 2006, p. 695-706. REF. 98.
- 19 GARRISON Jr, W. M. A comparison of the Effects of Cobalt, Silicon, Nickel and Aluminum on the Tempering Response of a Medium Chromium Secondary Hardening Steel. **ISIJ**. v. 46, n. 5, 2006, p. 782-784.
- 20 OKUNO, T. Effect of Microstructure on the Toughness of Hot Work Tool Steels, AISI H13, H10 and H19. **ISIJ**, v. 27, n.1, 1987.
- 21 THELMING, K-E. **Steel and Its Heat Treatment**. 2<sup>nd</sup> ed, London: Butterworth, 1984, 309 p.
- 22 OLEFJORD, I.; Temper Embrittlement. **International Metals Reviews**, v. 23, n. 4, p.149-163, 1978.
- 23 GUTTMANN et. al. The Thermodynamics of Interactive Co-Segregation of Phosphorus and Alloying Elements in Iron and Temper-Brittle Steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 13A, p. 1693-1711, 1982. REF 35
- 24 BRIANT, C. L.; BANERJI, S. K. Intergranular failure in steel: the role of grain boundary composition. **International Metals Reviews**, N.4, 1978, p.164-199.
- 25 ZAHUMENSKY, P; JANOVEC, J; BLACH, J. Some aspects of tempered martensite embrittlement in 3Cr-Mo-V steel. **ISIJ Int**. V. 34, n. 6, 1994, p. 536-540.
- 26 SARIKAYA, M; JHINGAN, A K; THOMAS, G. Retained Austenite and Tempered Martensite Embrittlement in Medium-Carbon Steels. **Metallurgical Transactions A**. V.14A, N.6, June 1983, p. 1121-1133.
- 27 THOMAS, G. Retained Austenite and Tempered Martensite Embrittlement. **Metallurgical Transaction A**, V. 9A, N. 3, Mar. 1978, p. 439-450.
- 28 [28] BRIANT, C. L.; Role of carbides in tempered martensite embrittlement. **Materials Science and Technology**, v.5 n.2, p. 138-147, 1989.
- 29 BRIANT, C L; BANERJI, S K. Tempered Martensite Embrittlement and Intergranular Fracture in an Ultra-High-Strength Sulfur-Doped Steel. **Metallurgical Transactions A**. V. 12A, N. 2, Feb. 1981, p. 309-319.
- 30 YU, J.; McMAHON, Jr, C.J. The Effects of Composition and Carbide Precipitation on Temper Embrittlement of 2.25 Cr-1 Mo Steel: Part 2. Effects of Mn and Si. **Met. Trans. A**. V. 11A, N. 2, Feb. 1980, p. 291-300.
- 31 ZIA-EBRAHIMI, F; KRAUSS, G. Mechanisms of tempered martensite embrittlement in medium-carbon steels. **Acta Metallurgica**. V. 32, N. 10, 1984, p. 1767-1777.
- 32 ALTSTETTER, C. J., COHEN, M. AVERBACH, L. Effect of Silicon on the Tempering of AISI 43XX Steels. **Transactions of the ASM**, v. 55, p. 287, 1962.
- 33 OWEN, S. The effect of Silicon on the Kinetics of Tempering. **Transactions of the ASM**, v. 45, 1954, p. 812-829.
- 34 WANG, R.; ANDREN, H.-O., Wisel, H.; DUNLOP, G. L. The role of alloy composition in the precipitation behaviour of high speed steels. **Acta Metall. Mater**. V. 40, N. 7, 1992, p. 1727-1738.