

# CARBONETOS SECUNDÁRIOS EM AÇOS FERRAMENTA PARA TRABALHO A QUENTE<sup>1</sup>

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

## Resumo

Composições químicas de aços tradicionais como H11 estão sendo modificadas para melhorar o desempenho de ferramentas em determinadas aplicações. Acreditando que este ganho é causado pela melhor distribuição dos carbonetos finos formados durante o revenimento, aços H11 modificados foram investigados no microscópio eletrônico de transmissão para identificar carbonetos secundários MC, M<sub>2</sub>C, M<sub>3</sub>C e M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> formados por V, Mo, Fe e Cr, respectivamente. Partículas individuais foram identificadas por difração de elétrons, especialmente com feixe convergente, enquanto grupos de partículas em áreas maiores foram investigados por difração de área selecionada, seguida por medidas de precisão máxima das distâncias entre planos hkl para todas as reflexões encontradas dentro da abertura objetiva. Acredita-se que a segunda técnica equivale à tradicional técnica de extração de resíduos seguida por difração de raios-X. Pequenos carbonetos de vanádio foram associados com o endurecimento secundário, enquanto agulhas finas de M<sub>2</sub>C foram responsabilizadas pela perda de tenacidade das composições de alto teor de Si.

**Palavras-chave:** Carbonetos secundários; Identificação; Aços ferramenta; Tenacidade; Desempenho.

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

### Abstract

By means of chemical composition modifications, H11 tool steel has shown improved performance for many applications. Believing that such improvement depends on the distribution of secondary carbides precipitated during tempering, several modified H11 steels were investigated through transmission electron microscopy, to identify MC, M<sub>2</sub>C, M<sub>3</sub>C and M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> carbides which are rich in V, Mo, Fe and Cr, respectively. Carbide particles were individually identified by electron diffraction, mainly convergent beam analysis, while groups of particles in larger areas were studied by selected area diffraction, followed by high precision measurements of hkl plane spacings of all reflections found within the objective aperture. This last technique may be considered similar to X-ray diffraction analysis of residue extraction. Small vanadium carbides were associated to secondary hardening, whereas fine M<sub>2</sub>C needles seams to be responsible for the loss in toughness of high silicon compositions.

**Key words:** Secondary carbides; Identification; Tool steels; Toughness; Performance.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, 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@villaresmetals.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@villaresmetals.com.br.*

<sup>4</sup> *Ph.D., membro da ABM, Professor Titular da Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Materiais, São Carlos, SP, Brasil, e-mail: dhjk@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. Para os três tipos principais de aplicação, forjamento, extrusão e fundição sob pressão, as temperaturas desenvolvidas no contato matriz-peça são superiores a 550°C.<sup>[1]</sup> Para preservar a resistência mecânica necessária à aplicação, tais materiais devem apresentar mecanismos de endurecimentos estáveis e alternativos à transformação martensítica, uma vez que a decomposição da martensita é avançada em tais temperaturas,<sup>[2]</sup> mesmo para aços com apreciável teor de Si (de 1 a 2%).<sup>[2-3]</sup> A precipitação secundária, de carbonetos ricos em Mo, Cr e V, cumpre este papel, sendo o mecanismo de endurecimento mais importante para os aços ferramenta de trabalho a quente.<sup>[1]</sup>

Os principais aços para trabalho a quente são os da série AISI (*American Iron and Steel Institute*) H (classe *Hot*).<sup>[1]</sup> 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. Esta característica vem desde a concepção destes produtos, seguindo o conceito de que o Si retarda a decomposição da cementita e promove alta dureza a quente em aços baixa liga, especialmente dos 43XX.<sup>[4]</sup>

Por outro lado, recentes trabalhos tecnológicos mostraram significativa melhoria de propriedades mecânicas com modificações dos teores de silício do aço H11.<sup>[5-9]</sup> Nestes aços, uma característica comum é o menor teor de silício, reduzido de 1% para entre 0,30% e 0,10%. Estudos anteriores mostraram, pela primeira vez na literatura, o efeito do Si na precipitação dos carbonetos secundários, bem como um possível mecanismo de como tal modificação pode afetar as propriedades mecânicas do material.<sup>[10-11]</sup> As ligas com alto teor de Si apresentam maior quantidade de carbonetos finos e alongados, tipo  $M_2C$ , que poderiam fragilizar o material, assim como a cementita fina e alongada provoca fragilização em aços carbono.<sup>[12-17]</sup> Para validação do modelo e interpretação das demais propriedades, a identificação dos outros carbonetos formados é essencial, assim como a observação de sua distribuição nas fases iniciais de revenimento. Nesta identificação, a microanálise é importante, pois mostra o caminho dos elementos químicos principais, Mo, V e Cr, na formação de tais carbonetos.

Apesar dos carbonetos formados serem plenamente conhecidos na literatura, sua identificação não é trivial via difração de elétrons em microscopia de transmissão (MET), devido à estrutura cristalina complexa. Por exemplo, o  $Fe_2MoC$  possui 152 átomos por célula unitária e o  $M_7C_3$  contém 80 átomos por célula. Tal complexidade reflete em muitas combinações não usuais de planos cristalográficos; no  $M_7C_3$ , os planos de maior intensidade para difração de raios-X são o (4,2,1) e o (5,0,1) e seus equivalentes (para o sistema hexagonal). Desta forma, a identificação pode facilmente conduzir a um plano recíproco de alto índice, como o (7,1,30). Além disso, apenas a identificação estrutural não é suficiente, devido à similaridade de muitos carbonetos. Por exemplo, os carbonetos  $M_6C$  e  $M_{23}C_6$ , formados nas fases avançadas de revenimento, são ambos CFC's com  $a=11,1$  e  $10,7\text{Å}$ , respectivamente. Possuem, também, os mesmos planos de difração forte, (115) e

(222) com variação de apenas 4% nas distâncias interplanares e praticamente zero no ângulo entre os planos. Desta forma, a confirmação da identificação somente pode ser feita pelo aspecto morfológico e, principalmente, pela análise da composição química.

Tendo em vista a necessidade da identificação dos carbonetos presentes em aços de alta liga e sua complexidade, o presente trabalho dedica-se a mostrar duas abordagens possíveis e sua aplicação para os aços H11 de alto e baixo teor de Si. A primeira utilizada grupos de partículas e a segunda a análise individual dos carbonetos, na maioria das vezes utilizando a técnica de feixe convergente. Os resultados encontrados permitem explicar mais alguns aspectos das propriedades mecânica destes materiais, de modo a permitir o entendimento do efeito do Si na tenacidade do H11.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A avaliação do efeito do silício no aço H11 foi feita com base em corridas experimentais (Tabela 1). Os lingotes produzidos, com 50 kg e 140 mm de seção média, foram forjados para bitolas quadradas de 70 mm, após homogeneização por 20 horas a 1.260°C. 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>[18]</sup>

**Tabela 1:** Composição química das corridas para estudo, % em massa e balanço em Fe. Ligas cujo objetivo é avaliar o efeito do Si 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>2% Si</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% Si</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>0,3% Si</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>0,06% Si</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

Visto que o foco do presente trabalho cabe à identificação dos carbonetos secundários, os itens abaixo descrevem as abordagens utilizadas.

### 2.1 Estratégia Empregada na Identificação dos Carbonetos

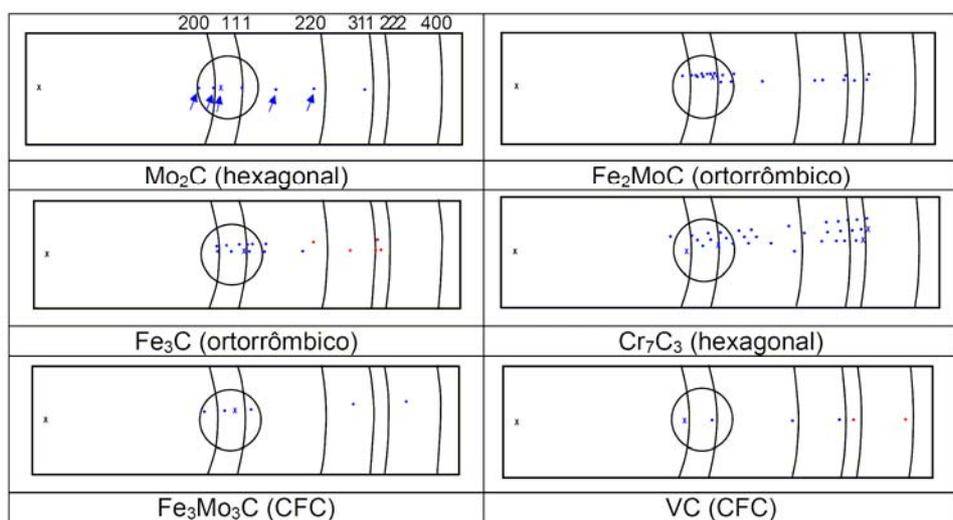
Os diversos carbonetos foram identificados em réplicas de extração (obtidas segundo Mesquita et al.<sup>[10]</sup>) analisadas por difração de elétrons no MET, utilizando várias técnicas alternativas, mas complementares:

- Difração de área selecionada, escolhendo regiões de aproximadamente 1 µm de diâmetro, e determinando a posição de um grande número de reflexões com precisão máxima, garantida por padrão interno da constante de câmara fornecido pela evaporação de ouro em cada réplica (Figura 1, com os gráficos de posição de difração de cada carboneto). Esta técnica foi aplicada porque, com avaliação de um número suficiente de regiões para aumentar o significado estatístico das medidas, pode ser equivalente ao método tradicional de extração de resíduos seguida por difração de raios-X; e, além disso, possui a vantagem adicional de diminuir a

superposição de reflexões com d's parecidos no difratograma de raios-X, pela distribuição ao longo de anéis no difratograma de elétrons.

- Observação dos carbonetos que difratam em campo escuro, associando partículas específicas ou individuais com os feixes difratados encontrados na abertura objetiva do MET (ver os círculos nos gráficos de difração). É neste momento que a morfologia das partículas pode ajudar na sua identificação.

- Difração de elétrons, escolhendo orientações da amostra nas quais partículas individuais, gerando difratogramas “bi-dimensionais” e identificando os carbonetos através dos seus planos recíprocos específicos. A orientação da amostra é feita em posições que promovam maior condição de difração, que em campo claro significa um maior contraste para o carboneto selecionado. Para carbonetos mais finos, a técnica de feixe convergente foi aplicada, de modo a aumentar a intensidade de difração produzida. Para a análise dos difratogramas, o texto abaixo descreve a metodologia aplicada.



**Figura 1:** Posição de todas as reflexões com mais de 15% de intensidade, obtidas dos resultados de difração de raios-X da ASTM, para os carbonetos tipicamente formados durante o revenimento do aço H11. A cruz à direita marca o feixe transmitido e as cruzes entre os feixes difratados indicam os de alta intensidade. Pontos vermelhos no  $\text{Fe}_3\text{C}$  e no VC fornecem reflexões com menos de 15%. Os anéis marcados correspondem às reflexões do ouro, evaporado sobre a amostra.

## 2.2 Metodologia para Identificação dos Difratogramas

Na Tabela 2 são mostradas as características dos principais carbonetos possíveis de serem formados nos aços em questão (com alto teor de Mo, Cr e V). Alguns carbonetos possuem quantidade quase que ilimitadas de possibilidades de planos recíprocos gerados. Isto ocorre para os carbonetos de maior parâmetro de rede e estrutura ortorrômbica, o  $\text{Fe}_3\text{C}$  e o  $\text{Fe}_2\text{MoC}$ , ou de estrutura hexagonal, como o  $\text{M}_7\text{C}_3$ . Aumenta, assim, a complexidade da análise, e, em alguns casos, impossibilita a definição precisa de qual carboneto pode apresentar o plano recíproco encontrado.

**Tabela 2:** Alguns dados dos carbonetos importantes para os aços ferramenta. As morfologias apresentadas são para as faixas de maior interesse, ou seja, revenimento entre 38 e 45 HRC.

Carboneto complexo	Carboneto referência / ficha DRX	Parâmetro(s) de Rede	Rede e Grupo Espacial	Morfologia Típica	Característica química
MC	V <sub>4</sub> C <sub>3</sub> / 01-1159	a=4,134 Å	CFC, Fm3m (225)	esféricos e finos (< 10 nm)	rico em V
M <sub>2</sub> C	Mo <sub>2</sub> C / 35-0787	a=3,0124 Å c=4,7352 Å	Hex, P63/mmc (194)	bastonetes finos (~10 nm)	rico em Mo
M <sub>3</sub> C	Fe <sub>2</sub> MoC / 17-0911	a=16,27 Å b=10,03 Å c=11,32 Å	Ort, P2221 (17)	alongados e grosseiros (>100 nm)	rico em Fe, podendo conter Cr
M <sub>3</sub> C	Fe <sub>3</sub> C / 34-0001	a=4,5276 Å b=5,0915 Å c=6,7446 Å	Ort, Pnma (62)		rico em Fe, e Mo
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / 22-0211 (extraído de aços) 11-0550 (sintético)	a=13,98 Å c=4,523 Å	Hex, P31c (159)	Grosseiros (>50 nm)	rico em Cr com Fe até 30%
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> *	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> / 35-0783	a=10,6599 Å	CFC, Fm3m (225)	Grosseiros (>50 nm)	rico em Cr
M <sub>6</sub> C*	Fe <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> C / 47-1191	a=11,1355 Å	CFC, Fd3m (227)	facetados e grosseiros (> 100 nm)	rico em Fe e Mo

\* formados apenas em estágios avançados de revenimento (acima de 650°C).

Uma forma de reduzir a complexidade é a utilização de uma rotina de cálculo em computador que, de forma automática, permita encontrar “candidatos” possíveis ao difratograma obtido. Esta análise foi realizada por meio de um algoritmo com as equações clássicas para cálculo de distâncias interplanares e ângulos entre dois planos, para cada carboneto. Uma vez definido os ângulos e distâncias interplanares de interesse (ou seja, dois vetores no plano recíproco), o algoritmo faz os cálculos e apresenta (ou e exporta para um arquivo) os resultados dentro de uma faixa tolerável de erro. A precisão das medidas de ângulos associada à possibilidade de distorção do difratograma, pelas condições de análise, geram uma possível variação máxima de 2,0° no ângulo (em geral menor que 1°). Para preservar a possibilidade de observação de partículas muito finas, as amostras não foram recobertas com Au. Assim, a precisão na medida de distâncias não é tão alta como no descrito no item 2.1, considerando-se um erro possível de cerca de 8% (em geral menor que 5%).

Além dos cálculos, o *software* elaborado possui um banco de dados com todas as intensidades de raios-X, permitindo descartar resultados com intensidade baixa ou nula. Isto é muito comum para os carbonetos complexos hexagonais ou ortorrômbicos, que apresentam planos possíveis, mas que, na realidade, possuem intensidade de reflexão baixa. Uma vez que tais carbonetos são finos, é razoável que apenas os planos de maior intensidade na difração de raios-X difratem fortemente quanto “iluminados” pelo feixe de elétrons. Assim, as reflexões fortes são sempre associadas à intensidades de difração em raios-X maior que 10%.

Após levantados os “candidatos” possíveis, os resultados são analisados via o desenho do plano recíproco levantado. Em muitas situações, isto permite excluir candidatos, porque o plano recíproco pode conter reflexões de alta intensidade que deveriam aparecer no difratograma, mas não aparecem. Alguns resultados desta metodologia são mostrados no item 3.2.

Mesmo com todo o método acima, ainda podem surgir resultados duvidosos quanto à identificação. Uma forma de reduzir a possibilidade de erro é empregar, quando possível, dois difratogramas de um mesmo carboneto em duas condições diferentes de inclinação. A partir do uso da projeção estereográfica, os resultados dos planos recíprocos encontrados podem ser confrontados de modo a avaliar se pertencem ou não ao carboneto em questão (mostrado na Figura 6).

Porém, em algumas situações, não são possíveis obter duas condições de difração para o mesmo carboneto, principalmente devido ao pequeno tamanho e baixa intensidade difratada. Nestas situações, a análise química, via EDS, e a morfologia do carboneto podem ser comparadas com a literatura (como sumarizado na Tabela 1) e auxiliar na identificação.

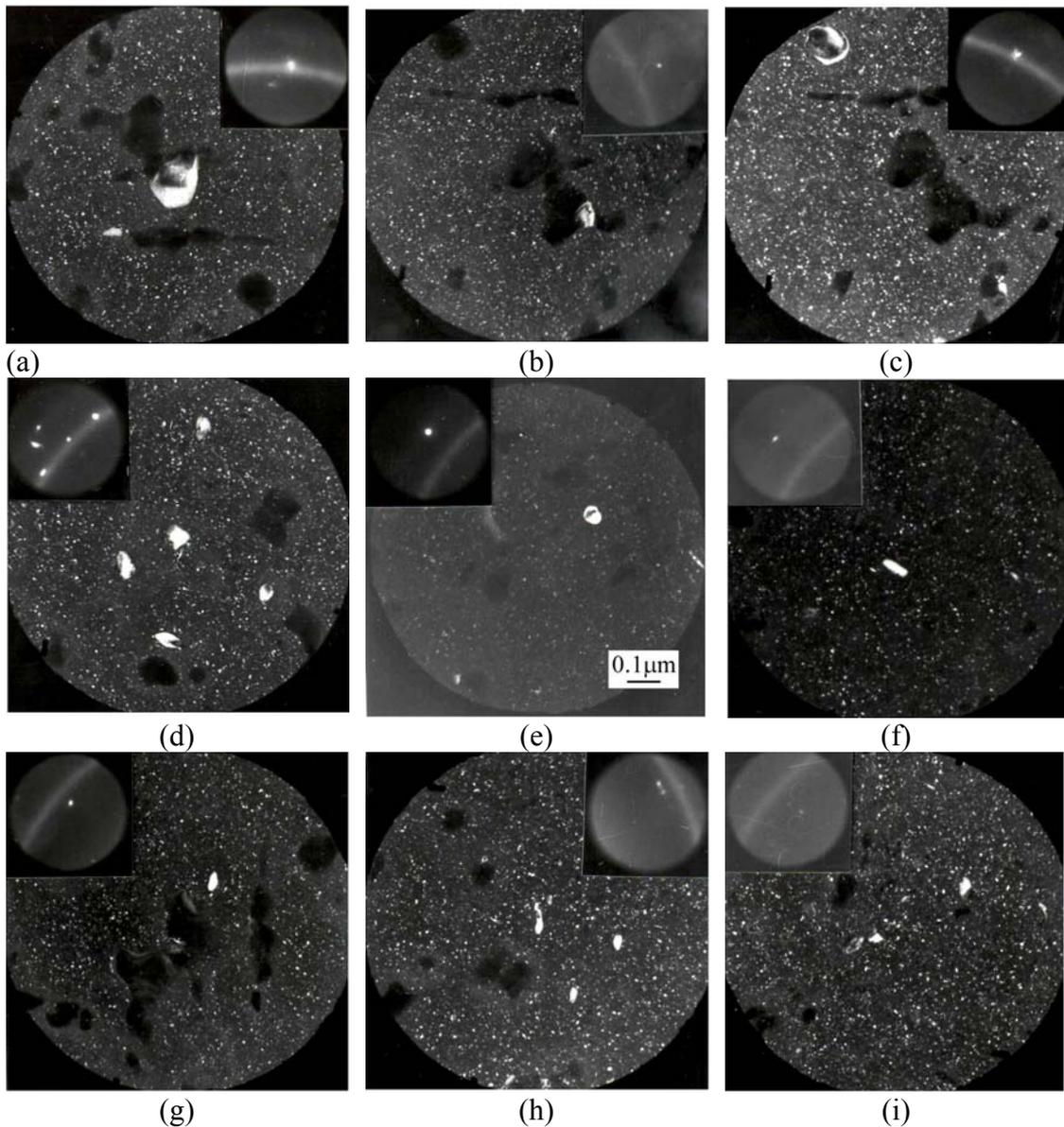
Em resumo, a identificação individual dos carbonetos possui três abordagens: 1) estrutural, avaliando o difratograma obtido, ou dois difratogramas para condições de inclinação diferentes, e comparando com o padrão esperado para um dado carboneto; 2) química, avaliando se os elementos presentes no carboneto são compatíveis ao esperado; 3) morfológica, observando o formato e o tamanho do carboneto observado, confrontando à condição de tratamento térmico empregada.

### **3 RESULTADOS**

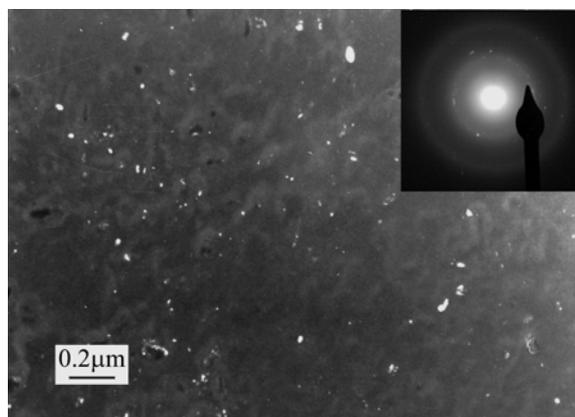
#### **3.1 Carbonetos Identificados via Observação de “Grandes” Áreas**

A Figura 2 mostra como a morfologia das partículas pode ser aproveitada para uma identificação mais segura (quando comparada com a técnica de extração de resíduos e difração por raios-X). Mesmo que reflexões individuais pudessem pertencer a carbonetos diferentes (por exemplo, a presença dos carbonetos  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3$  e/ou  $\text{FeMo}_2\text{C}$  poderia ser “comprovada” pela maioria dos feixes difratados observados em prática, devido ao grande número de reflexões geradas pelas suas células unitárias grandes e de pouca simetria), a identificação dos feixes difratados com partículas individuais de morfologia comprovada em campo escuro pode facilmente descartar alguns dos carbonetos “candidatos” e confirmar outros.

A Figura 3 utiliza o tamanho dos carbonetos para sugerir o destino do vanádio durante o duplo revenimento a  $625^\circ\text{C}$ . Por um lado, carbonetos de cromo e molibdênio atingem tamanhos da ordem de 50 nm a 100 nm, conforme comprovação por difração de elétrons (Figuras 6 e 7). Por outro lado, carbonetos com tamanhos abaixo de 10 nm são comuns, por exemplo, em aços microligados com 0.09%V.<sup>[19]</sup>



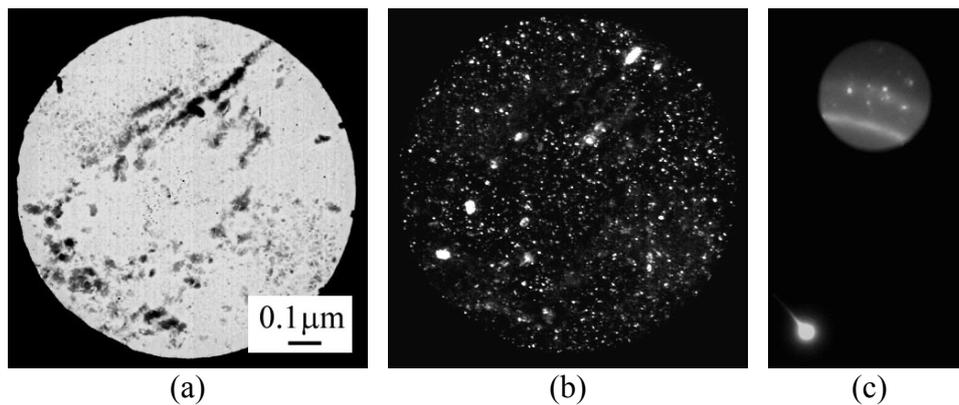
**Figura 2:** Aço 2%Si após 2x2h a 625°C. Partículas maiores em (a), (b) e (c) são  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , partículas provavelmente de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  em (d) e (e), partículas de  $\text{Fe}_2\text{MoC}$  ou cementita em (f), (g), (h) e (i). Aumentos 45.000X.



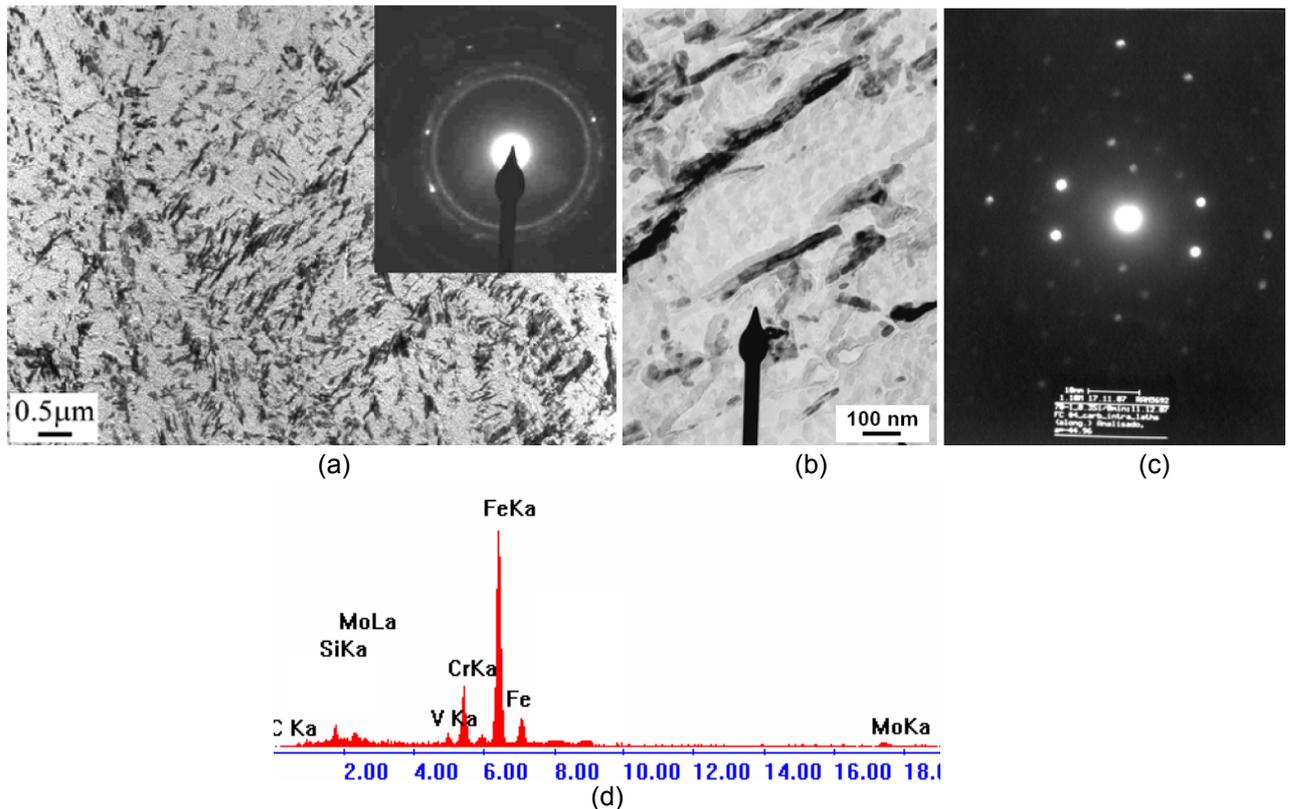
**Figura 3:** Aço baixo Si (0.05 %Si) após 2+2h a 625°C. Carbonetos menores com tamanhos na faixa de 10 nm devem ser de vanádio, mas não estão presentes no difratograma devido à baixa fração volumétrica. Aumento 45.000X

A Figura 4 demonstra como técnicas de campo escuro em combinação com medidas de precisão das distâncias interplanares podem identificar um maior número de partículas de uma vez, aumentando a eficiência estatística das observações no MET. Trata-se de um exemplo para partículas pequenas, com algumas dezenas de nanômetros, utilizando a abertura objetiva. Mais uma vez, a morfologia das partículas iluminadas em campo escuro se torna importante para o sucesso da análise.

A Figura 5 demonstra esta combinação de campo escuro e distâncias interplanares aplicada na liga com 0,05% Si nas fases iniciais de revenimento. Trata-se de um exemplo para partículas maiores em forma de agulhas, com comprimentos de até 500nm, dispensando o uso da abertura objetiva.



**Figura 4:** Distribuição mais fina de carbonetos em aço com 2% de Si, após revenimento a 625°C por 2+2h após revenimento de curta duração. Partículas em campo claro em (a), algumas destas partículas com tamanhos na faixa de dezenas de nanômetros iluminadas em campo escuro em (b), feixes difratados que geraram o campo escuro em (c). Todas as reflexões em (c) são compatíveis com a presença de cementita. Aumento de 40.000X em (a) e (b).



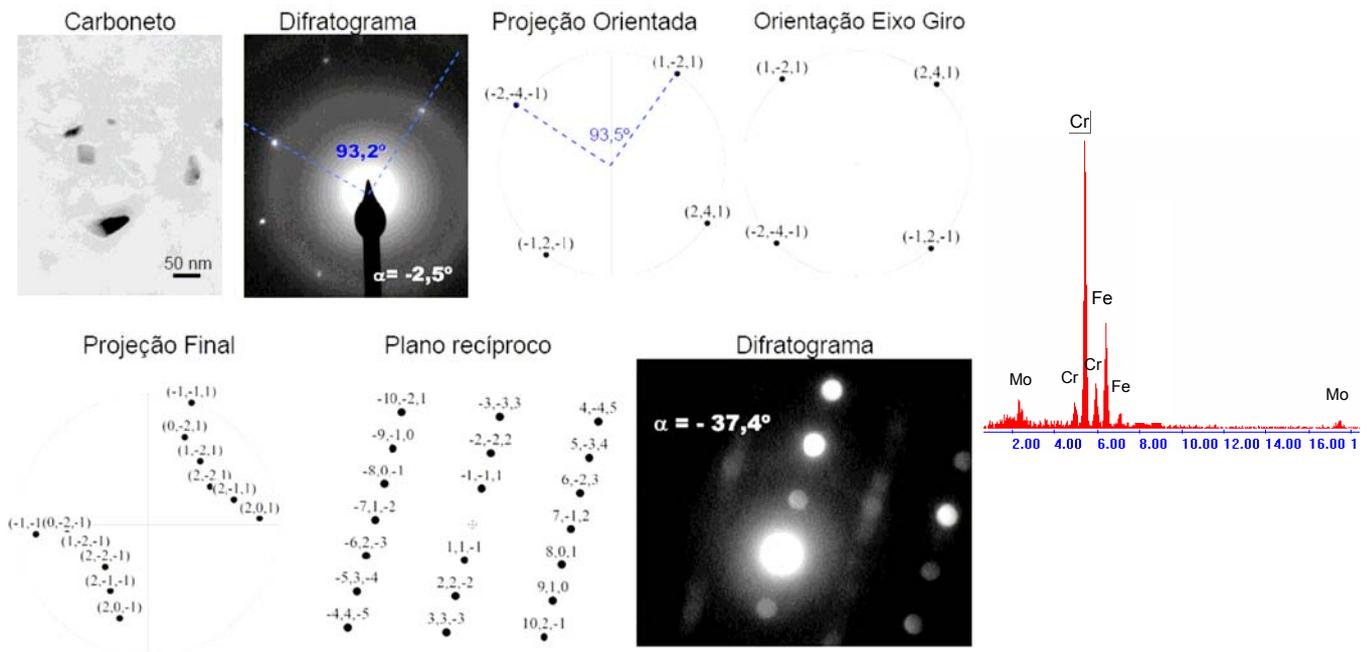
**Figura 5:** a) Distribuição mais grosseira de carbonetos em aço com 0.05% de Si após revenimento de curta duração, dominada por agulhas com centenas de nanômetros de comprimento. Aumento de 12.000X. No difratograma, 7 feixes difratados por área selecionada com 1 $\mu$ m de diâmetro, todos eles compatíveis com a presença de cementita. b) Análise individual de um desses carbonetos, cujo difratograma de feixes convergentes é mostrado em c), com identificação conferindo com o plano (2,3,1) da cementita. d) microanálise do carboneto analisado, mostrando a presença de Fe, mas também os outros elementos.

### 3.1 Carbonetos Identificados Individualmente

A Figura 5 mostrou um carboneto identificado segundo a metodologia proposta para identificação individual, mas a Figura 6 apresenta um exemplo melhor desta metodologia, para um carboneto de Cr de identificação complexa. A busca automática de probabilidades para planos de (-13,-13,-13) a (13,13,13) analisou análise de cerca de 35 milhões de planos. Para o difratograma inicial (com  $\alpha=-37,4^\circ$ , no final da Fig. 6), 2015 possibilidades foram geradas como combinações de planos recíprocos (matematicamente) possíveis. Apenas para o  $\text{Fe}_2\text{MoC}$  existem 1566 planos com distâncias e ângulos coerentes com o medido (variação de  $1,5^\circ$  para o ângulo e 0,10 Å para os planos).

A análise das intensidades de difração de raios-X permite descartar muitas possibilidades, apontando como possíveis apenas o  $\text{M}_7\text{C}_3$  (6 possibilidades) e o  $\text{Fe}_2\text{MoC}$  (2 possibilidades). Sem a análise do segundo plano, é possível definir que as possibilidades do  $\text{Fe}_2\text{MoC}$  são improváveis, mas não definir qual exatamente é o plano recíproco do  $\text{M}_7\text{C}_3$  que refere-se ao encontrado: (5,4,-10) ou o (9-1,-8). Para definir isto, a análise do segundo plano (com  $\alpha=-2,5^\circ$ ) é importante. Como mostra a Figura 6, o giro para o segundo plano chega ao primeiro apenas se o primeiro for o

plano  $(9,-1,-8)^*$  (detalhes da metodologia são descritos na legenda da Figura 6). Outros exemplos de identificação, seguindo a mesma metodologia são mostrados na Figura 7, para carbonetos  $Fe_3C$ , e  $M_2C$ . Não foram observadas, em nenhuma das ligas,  $Fe_2MoC$ .

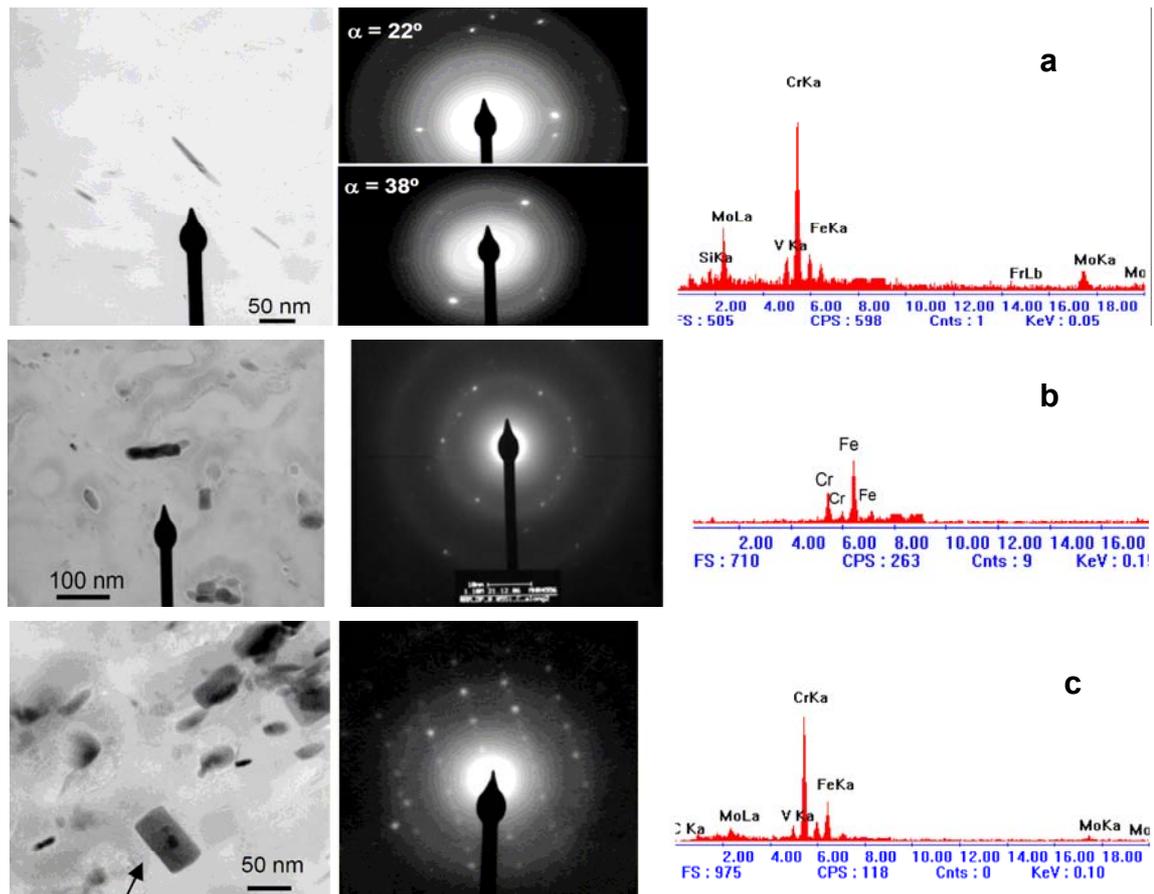


**Figura 6:** Exemplo de identificação de um carboneto  $M_7C_3$ ; liga com 0,05%Si, após revenimento a  $625^\circ C$  por 2+2h. O primeiro plano recíproco  $(6,-1,-8)$  gera a primeira orientação da projeção. Então, esta é posicionada com o eixo de giro na linha do N-S (para este microscópio o giro deve ser de  $77^\circ$  no sentido anti-horário em relação ao apontador). A projeção é girada em  $35^\circ$  (diferença de orientação entre os dois difratogramas), segundo o eixo N-S (eixo y vertical) e reorientada para o sentido da imagem (ou seja,  $77^\circ$  sentido horário). A imagem final conduz ao plano recíproco  $(1,-9,-8)$ , na mesma orientação e com os mesmos planos previsto pelo segundo difratograma. O primeiro difratograma foi obtido por difração em área selecionada, mas, para aumentar a intensidade, o segundo foi produzido com a técnica de feixe convergente, gerando os discos no difratograma.

Em resumo, pode-se observar que o H11, após revenimento a  $625^\circ C$  (dureza de aproximadamente 41 HRC), possui os seguintes carbonetos:

- Ligas de Alto teor de Si (1% ou 2%): dentro das ripas (*intralaths*): agulhas finas de  $M_2C$  (Fig. 7a); fora das ripas (*interlaths*): carbonetos do tipo  $M_7C_3$ , contendo majoritariamente Cr e Mo em menor quantidade (Fig. 7c); também, foram identificados, nestas ligas, partículas grandes de  $M_3C$  (Fig. 2).
- Ligas de Baixo teor de Si (0,3 e 0,05%): dentro das ripas (*intralaths*): carbonetos grandes de cementita (Fig. 7b), formados mesmo nos estágios iniciais de revenimento (Fig. 5), ao contrário do ocorrido nas ligas de alto teor de Si (Fig. 4). A cementita possui majoritariamente Fe, porém também Cr e, em menor quantidade, o Mo. Quanto aos demais carbonetos, os grandes são principalmente do tipo  $M_7C_3$ , contendo Cr e Fe majoritariamente, mas também Mo (Fig. 6), muito próximo do observado para ligas de alto teor de Si.

\* Obviamente, para tal conclusão, toda a busca e identificação também foi feita para o segundo plano. O resultado mais provável foi comparado, após giro, quanto à obtenção do primeiro plano. Com isto, pode ser concluído que ambas identificações, do primeiro e do segundo plano, estão corretas.



**Figura 7:** Exemplos de carbonetos identificados individualmente, todos após revenimento a 625°C por 2+2h: **a)** liga 2% Si, carboneto  $M_2C$ , plano (1,-1,0). Para plano 1 ( $22^\circ$ ), outras possibilidades seriam:  $M_7C_3$ , planos (9,1,-1), (8,-1,1), (11,7,-39) e (3,-5,17), ou para o  $Fe_2MoC$  plano (4,-3,-35). Porém, as intensidades de raios-X, o formato e o aspecto químico não são coerentes. Além disso, nenhum dos outros carbonetos gera o segundo difratograma ( $38^\circ$ ) tão coerentemente como o  $M_2C$ , que possui duas reflexões de 100% posicionadas exatamente como o obtido. **b)** liga 0,3%Si, carboneto  $Fe_3C$ , plano (1,-2,0); neste caso existem similaridades com o  $Fe_2MoC$  (exemplo plano 8,6,-3), porém os valores de intensidade não são coerentes, nem a composição química do carboneto, praticamente sem Mo. **c)** liga 2%Si, feixe convergente; as medidas dos  $d_{hkl}$  são grandes e somente coerentes com o  $M_7C_3$ , plano (0,1,-5), assim como a composição química rica em Cr. Esta é a solução mais fácil, quase imediata, de identificação. Porém, dificilmente são obtidos planos baixo índice como este (ver exemplo Figura 6). Para isto, a técnica de feixe convergente foi fundamental, pois a intensidade de difração dos planos próximos a (0,0,0) é muito fraca.

#### 4 DISCUSSÃO

Os resultados apresentados comprovam os resultados do trabalho anterior,<sup>[10]</sup> que apontam os carbonetos finos  $M_2C$  como a principal diferença entre as ligas de alto e baixo teor de Si após revenimento; provavelmente, também os causadores das diferenças de tenacidade entre elas (de mais de 500%).<sup>[11]</sup> Nos aços com baixo Si, a precipitação da cementita avança rapidamente tanto entre quanto dentro das ripas de martensita (Figura 5). Nas ligas de alto Si, por outro lado, menos cementita não é formada intraripas, gerando espaço para formação do carboneto rico em Mo, que por ser fino e agulhado, provavelmente gerando a fragilidade do material, assim como o descrito para cementita fina e agulhada em aços baixa liga.<sup>[12-17]</sup>

Nas ligas de baixo Si, o Mo deve ficar concentrado nos carbonetos tipo  $M_7C_3$  que, apesar de ricos em Cr, dissolvem também Mo. O fato do material ter 5% de Cr

contra 1,3% Mo e, também, dos carbonetos  $M_7C_3$  possuírem alto teor de Fe, aumenta significativamente a quantidade destes carbonetos, podendo ser capaz de consumir o Mo da liga; ou seja, mesmo que em baixo teor nestes carbonetos, o elevado volume deles poderia ser suficiente para reter o Mo, com muito pouca formação das agulhas finas de  $M_2C$ .

Uma explicação possível para o surgimento destes carbonetos  $M_2C$  apenas nas ligas de alto teor de Si também pode ser levantado. Devido ao pequeno desenvolvimento da cementita nestas ligas de alto Si,<sup>[2-3]</sup> as regiões dentro das ripas possuem menor tendência à formação de  $M_7C_3$  e, assim, o Mo livre geraria as agulhas de  $M_2C$  ricas neste elemento. Nas ligas de baixo Si, por outro lado, a formação rápida de cementita intra ripas, seguida de  $M_7C_3$ , consumiria o Mo (contido em ambos), evitaria a formação dos carbonetos  $M_2C$ , gerando maior tenacidade. Nas regiões entre ripas, a diferença dos carbonetos não foi notada como significativa entre as ligas de alto e baixo teor de Si, provavelmente pelo fato da maior difusão não promover dependência tão forte da cementita (formada nos estágios iniciais) como dentro das ripas.

## 5 CONCLUSÕES

- A identificação de carbonetos secundários em aços de alta liga é complexa, porém as abordagens do presente trabalho permitem tal identificação. Foram obtidos bons resultados com as técnicas de análise de grandes áreas e, para análise individual de partículas, a correlação das medidas estruturais às medidas de composição química e as morfologias típicas dos carbonetos esperados.

- A influência do Si nos estágios iniciais de revenimento foi comprovada no presente trabalho, gerando retardamento da formação da cementita principalmente nas regiões dentro das ripas de martensita. Tal efeito promove a presença de carbonetos finos tipo  $M_2C$  apenas nas ligas de alto Si, que podem ser considerados como responsáveis pela menor tenacidade.

- Nas ligas de baixo Si, o Mo não tende a formar carbonetos  $M_2C$ , estando presente, principalmente, nos carbonetos  $M_7C_3$ .

## REFERÊNCIAS

- 1 ROBERTS, G.; KRAUSS, G.; KENNEDY, R. **Tool Steels**. 5. ed. Materials Park, Ohio: ASM International, 1998. p. 1-123 e p. 219-250.
- 2 THELNING, K-E. **Steel and Its Heat Treatment**. 2<sup>nd</sup> ed, London: Butterworth, 1984, 309 p.
- 3 OWEN, S. The effect of Silicon on the Kinetics of Tempering. **Transactions of the ASM**, v. 45, 1954, p. 812-829.
- 4 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.
- 5 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.
- 6 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.

- 7 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.
- 8 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.
- 9 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.
- 10 MESQUITA, R. A.; BARBOSA, C. A. GONÇALVES, C. S. KESTENBACH, H-J. Aços Ferramenta para Trabalho a Quente com Baixo Teor de Silício: Caracterização e Aplicações. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 62., 2007, São Paulo. Anais... São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007. 1 CD ROM.
- 11 MESQUITA, R. A.; BARBOSA, C. A. GONÇALVES, C. S. KESTENBACH, H-J. 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.
- 12 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.
- 13 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.
- 14 BRIANT, C. L.; Role of carbides in tempered martensite embrittlement. **Materials Science and Technology**, v.5 n.2, p. 138-147, 1989.
- 15 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.
- 16 Precipitation on Temper Embrittlement of 2.25 Cr-1 Mo Steel: Part 2. Effects of Mn and Si. **Metallurgical Transactions A.** V. 11A, N. 2, Feb. 1980, p. 291-300.
- 17 ZIA-EBRAHIMI, F; KRAUSS, G. Mechanisms of tempered martensite embrittlement in medium-carbon steels. **Acta Metallurgica.** V. 32, N. 10, 1984, p. 1767-1777.
- 18 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.
- 19 MORALES, E. V.; GALEGO, J.; KESTENBACH, H.-J. On coherent carbonitride precipitation in commercial microalloyed steels, Vol. 83, 2003, pp. 79-87.