

ESTUDO DO TRATAMENTO TÉRMICO DE UM AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO PARA MOLDES

RODRIGO REIS MARQUES CABRAL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE DO PORTO

ORIENTADOR: PROFESSORA DOUTORA LAURA MARIA MELO RIBEIRO
(lribeiro@fe.up.pt)

Porto, outubro de 2021

CANDIDATO	Rodrigo Reis Marques Cabral	Código 201604729
TÍTULO	Estudo do tratamento térmico de um aço inoxidável martensítico para moldes	
DATA	29 de outubro de 2021	
LOCAL	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto	
JÚRI	Presidente Professor Doutor Luís Filipe Malheiros de Freitas Ferreira	DEMM/FEUP
	Arguente Professor Doutor Fernando Jorge Lino Alves	DEMec/FEUP
	Orientador Professora Doutora Laura Maria Melo Ribeiro	DEMM/FEUP

Resumo

Este trabalho teve como objetivo estudar o efeito da temperatura de austenitização e de revenido, bem como o arrefecimento criogénico na microestrutura e propriedades do aço Tyrax ESR.

Foram estudadas três temperaturas de austenitização (1050, 1080 e 1100 °C), duas temperaturas de revenido (200 e 540 °C), bem como arrefecimentos criogénicos a -196 °C.

As propriedades mecânicas foram avaliadas através de ensaio de impacto e dureza. A microestrutura foi analisada através de microscopia ótica, sendo a austenite residual avaliada através de difração de raios-X. A resistência à corrosão foi estudada mediante ensaios de nevoeiro salino.

No estado temperado, o aço austenitizado a 1100 °C apresentou maior dureza. Isto deve-se ao efeito da dissolução de carbonetos e ao respetivo aumento da sobressaturação da martensite.

Os revenidos realizados a 540 °C causaram fragilização do aço, a qual provocou uma perda acentuada de tenacidade.

Verificou-se um aumento da corrosão localizada para os revenidos a 540 °C, devido à maior precipitação de carbonetos de cromo, no endurecimento secundário.

Palavras-chave

Aço inoxidável martensítico; Aço Tyrax ESR; Propriedades mecânicas; Resistência à corrosão; Têmpera e revenido.

Abstract

The aim of the present study is to determine the effect of austenitizing temperature and tempering temperature, as well as the cryogenic cooling in Tyrax ESR microstructure and its properties.

There have been studied three austenitizing temperatures (at 1050, 1080 and 1100°C), two tempering temperatures (at 200 and 540°C) and cryogenic cooling process at -196°C.

The mechanical properties were examined through impact and hardness test. The microstructure analysis was carried out by optic microscopy. The residual austenite was evaluated through X-rays diffraction, while corrosion resistance by the means of salt spray neutral fog test.

The results showed that at quenched state, the hardened steel at 1100°C presented the highest hardness. These results are due as an effect of carbides dissolution and the respective increase of super-saturation of martensite.

The steel tempering studied at 540°C have suffered embrittlement, which has produced a significant loss in toughness.

A localized corrosion increase was observed concerning tempering at 540°C, as a result of higher precipitation of chromium carbides at the process of secondary hardening.

Key-words

Corrosion resistance; Hardening and tempering; Martensitic stainless steel; Mechanical properties; Tyrax ESR steel.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos os que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta dissertação.

Em primeiro lugar, agradeço à minha orientadora, Professora Doutora Laura Ribeiro, por toda a ajuda e disponibilidade prestada na orientação e correção desta dissertação.

Também quero agradecer à empresa *Ramada Aços, S.A.*, nas pessoas dos Engenheiros Paulo Canhola e Fábio Viegas, por toda a disponibilidade demonstrada.

Agradeço também a colaboração da Professora Elsa Sequeiros e da Professora Aida Moreira.

Ao Sr. Ramiro Soares, pela ajuda prestada em todas as tarefas realizadas no DEMM.

Ao CINFU, em especial ao Engenheiro Fernando Barbosa pela ajuda prestada.

Ao Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro, na pessoa da Engenheira Maria do Rosário Soares, por toda a sua colaboração.

À FEUP, aos meus professores e colegas.

Por fim, a toda a minha família pelo apoio e motivação que sempre me deram ao longo do meu percurso académico, cuja etapa culmina com esta dissertação.

A todos o meu muito obrigado,

Rodrigo Cabral

Índice

1. Capítulo I - Introdução e enquadramento.....	1
1.1. Objetivos.....	1
1.2. Apresentação da empresa <i>Ramada Aços S.A.</i>	1
1.3. Estrutura da dissertação	2
2. Capítulo II - Revisão bibliográfica	3
2.1. Aços para moldes de plástico	3
2.2. Aços inoxidáveis.....	4
2.3. Aços inoxidáveis martensíticos.....	5
2.4. Propriedades dos aços inoxidáveis martensíticos	8
2.5. Tratamentos térmicos.....	9
2.5.1. Têmpera.....	10
2.5.2. Revenido	13
2.5.3. Tratamento criogénico	18
3. Capítulo III - Materiais e procedimento experimental	21
3.1. Material	21
3.2. Amostras e provetes para tratamento térmico.....	21
3.2.1. Tratamentos térmicos.....	21
3.2.1.1. Têmpera e revenido	22
3.2.1.2. Tratamento criogénico	23
3.2.2. Caracterização microestrutural.....	23
3.2.2.1. Preparação metalográfica e análise em microscopia ótica	24
3.2.2.2. Difração de Raios-X	24
3.2.3. Avaliação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão.....	24
3.2.3.1. Ensaio de impacto	24
3.2.3.2. Ensaio de dureza	25
3.2.3.3. Ensaio de nevoeiro salino	25
4. Capítulo IV - Apresentação e discussão dos resultados	26
4.1. Análise da microestrutura e propriedades mecânicas.....	26
4.1.1. Estado de fornecimento.....	26
4.1.2. Tratamento térmico de têmpera	27
4.1.2.1. Análise da microestrutura	27
4.1.2.2. Quantificação da austenite residual	29
4.1.2.3. Quantificação do tamanho de grão austenítico	30
4.1.2.4. Avaliação das propriedades mecânicas	32
4.1.3. Tratamento térmico de revenido.....	33
4.1.3.1. Análise da microestrutura	33

4.1.3.2. Quantificação da austenite residual	35
4.1.3.3. Avaliação das propriedades mecânicas	36
4.1.4. Tratamentos criogénico.....	39
4.1.4.1. Análise da Microestrutura.....	40
4.1.4.2. Quantificação da austenite residual	41
4.1.4.3. Avaliação das propriedades mecânicas	42
4.2. Ensaio de nevoeiro salino.....	45
4.2.1. Observação macroscópica	45
5. Capítulo V - Conclusões e propostas para trabalhos futuro	48
Referências bibliográficas	50
Anexos	52
Anexo A - Valores de referência de dureza e energia absorvida do aço Tyrax ESR para temperaturas de austenitização de 1050, 1080 e 1100 °C [16].	52
A.1 - Curva de revenido para a temperatura de austenitização de 1050 °C.	52
A.2 - Curvas de revenidos para a temperaturas de austenitização de 1080 e 1100 °C.	52
A.3 - Valores de energia absorvida para as temperaturas de austenitização de 1050 e 1080 °C.	53

Índice de Figuras

Figura 1 - Passividade dos aços ligados ao cromo expostos à corrosão atmosférica industrial por 10 anos. Retirado de [9]	5
Figura 2 - Diagrama de equilíbrio Fe-Cr. Retirado de [11].	6
Figura 3 - Diagramas de equilíbrio Fe-Cr para diferentes teores em carbono: 0,05% (a) e 0,4% (b). Adaptado de [11].....	7
Figura 4 - Modificações do campo de estabilidade da austenite em função dos elementos: (a) Azoto e (b) Níquel. Adaptado de [14].	8
Figura 5 - Representação esquemática da morfologia massiva da martensite. Adaptado de [11].....	10
Figura 6 - Diagrama TAC do aço Tyrax ESR. Retirado de [16].	11
Figura 7 - Diagrama de equilíbrio Fe-C-13Cr. Adaptado de [12].	12
Figura 8 - Dureza, tamanho de grão e austenite residual do aço Stavax ESR em função da temperatura de austenitização. Retirado de [20].	13
Figura 9 - Diagrama de revenido do aço Tyrax ESR. Retirado de [16].	14
Figura 10 - Curvas de revenido de aços com 0,35% C, mostrando o efeito do aumento do teor de molibdénio no endurecimento secundário. Retirado de [23].....	15
Figura 11 - Evolução do conteúdo de fases presentes na microestrutura de um aço inoxidável martensítico ao longo das diferentes etapas do tratamento térmico. Retirado de [24].	16
Figura 12 - Influencia da temperatura de revenido na tenacidade do aço Tyrax ESR. Retirado de [16].....	16
Figura 13 - Influência da temperatura de revenido na resistência à corrosão do aço Stavax ESR. Retirado de [20].	18
Figura 14 - Arrefecimento e aquecimento de tratamentos criogénicos. Retirado de [31].....	19
Figura 15 - Tratamento térmico criogénico (a) e tratamento térmico de têmpera e revenido (b).	22
Figura 16 - Tratamento térmico aplicado às amostras, têmpera a 1050 °C, seguida de duplo revenido a 200 °C.	23
Figura 17 - Microestrutura constituída por ferrite e carbonetos (Amostra estado de fornecimento). Ataque: Kalling's.....	26
Figura 18 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1050 °C, constituída por martensite e carbonetos não dissolvidos (Amostra 1). Ataque: Kalling's.	28

Figura 19 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1080 °C, constituída por martensite e carbonetos não dissolvidos (Amostra 2). Ataque: Kalling's.....	28
Figura 20 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1100 °C, constituída por martensite, carbonetos não dissolvidos e austenite residual (Amostra 3). Ataque: Kalling's.	28
Figura 21 - Espetro de difração de raios-X da amostra temperada a 1050 °C e revenida a 200 °C (Amostra 1A).....	29
Figura 22 - Espetro de difração de raios-X da amostra temperada a 1080 °C (Amostra 2).	30
Figura 23 - Espetro de difração de raios-X da amostra temperada a 1100 °C e revenida a 200 °C (Amostra 3A).....	30
Figura 24 - Microestruturas obtidas após têmpera a 1050 (a), 1080 (b) e 1100 °C (c), com as fronteiras de grão reveladas. Ataque eletrolítico: ácido oxálico.....	31
Figura 25 - Variação da dureza em função das temperaturas de austenitização: 1050 (amostra 1); 1080 (amostra 2); 1100 °C (amostra 3).	32
Figura 26 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1050 °C e duplo revenido a 200 °C, constituída por martensite revenida (Amostra 1A). Ataque: Kalling's.....	34
Figura 27 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1050 °C e duplo revenido a 540 °C, constituída por martensite revenida e carbonetos secundários (Amostra 1B). Ataque: Kalling's.....	34
Figura 28 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1080 °C e duplo revenido a 540 °C, constituída por martensite revenida e carbonetos secundários (Amostra 2B). Ataque: Kalling's.....	34
Figura 29 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1100 °C e duplo revenido a 200 °C, constituída por martensite revenida e austenite residual (Amostra 3A). Ataque: Kalling's.	34
Figura 30 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1100 °C e duplo revenido a 540 °C, constituída por martensite revenida e carbonetos secundários (Amostra 3B). Ataque: Kalling's.....	34
Figura 31 - Espetro de difração de raios-X da amostra temperada a 1100 °C e revenida a 540 °C (Amostra 3B).....	35
Figura 32 - Variação da dureza em função das temperaturas de austenitização e de revenido: amostra 1A (temperada a 1050 e revenida a 200 °C); amostra	

1B (temperada a 1050 e revenida a 540 °C); amostra 3A (temperada a 1100 e revenida a 200 °C); amostra 3B (temperada a 1100 e revenida a 540 °C)...	36
Figura 33 - Variação da dureza em função das temperaturas de austenitização para revenidos a 540 °C: 1050 (Amostra 1B); 1080 (Amostra 2B); 1100 °C (Amostra 3B).....	36
Figura 34 - Variação da tenacidade em função das temperaturas de austenitização e de revenido: amostra 1A (temperada a 1050 e revenida a 200 °C); amostra 1B (temperada a 1050 e revenida a 540 °C); amostra 3A (temperada a 1100 e revenida a 200 °C); amostra 3B (temperada a 1100 e revenida a 540 °C).	37
Figura 35 - Variação da tenacidade em função das temperaturas de austenitização para revenidos a 540 °C: 1050 (Amostra 1B); 1080 (Amostra 2B); 1100 °C (Amostra 3B).	37
Figura 36 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1050 °C com arrefecimento a -196 °C e duplo revenido a 200 °C, constituída por martensite revenida (Amostra 1CA). Ataque: Kalling´s.....	41
Figura 37 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1050 °C com arrefecimento a -196 °C e duplo revenido a 540 °C, constituída por martensite revenida e carbonetos secundários (Amostra 1CB). Ataque: Kalling´s.	41
Figura 38 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1100 °C com arrefecimento a -196 °C e duplo revenido a 200 °C, constituída por martensite revenida (Amostra 3CA). Ataque: Kalling´s.....	41
Figura 39 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1100 °C com arrefecimento a -196 °C e duplo revenido a 540 °C, constituída por martensite revenida (Amostra 3CB). Ataque: Kalling´s.....	41
Figura 40 - Espetro de difração de raios-X da amostra temperada criogenicamente a partir de 1050 °C e revenida a 200 °C (Amostra 1CA)...	42
Figura 41 - Espetro de difração de raios-X da amostra temperada criogenicamente a partir de 1100 °C e revenida a 540 °C (Amostra 3CA)...	42
Figura 42 - Variação da dureza em função da realização ou não de tratamento criogénico: amostras 1A e 1CA (temperadas a 1050 e revenidas a 200 °C); amostras 1B e 1CB (temperadas a 1050 e revenidas a 540 °C); amostras 3ª e 3CA (temperadas a 1100 e revenidas a 200 °C); amostras 3B e 3CB (temperadas a 1100 e revenidas a 540 °C);	43
Figura 43 - Variação da tenacidade em função da realização ou não do tratamento criogénico: amostras 1A e 1CA (temperadas a 1050 e revenidas a 200 °C); amostras 1B e 1CB (temperadas a 1050 e revenidas a 540 °C);	

amostras 3A e 3CA (temperadas a 1100 e revenidas a 200 °C); amostras 3B e 3CB (temperadas a 1100 e revenidas a 540 °C);.....	43
Figura 44 - Imagens macroscópicas das amostras tratadas após exposição a nevoeiro salino durante 24 horas.	45
Figura 45 - Imagens da superfície das amostras revenidas a 540 °C, com e sem arrefecimento criogénico, após remoção dos produtos corrosivos.	47

Índice de Tabelas

Tabela 1- Composição química (%mássica) dos aços e respetiva dureza após tratamento térmico Corrax, Ramax HH, Stavax ESR, Tyrax ESR [7].....	4
Tabela 2- Classificação e composição química dos aços inoxidáveis [11]. ...	5
Tabela 3 - Composição química (% pond.) e resistência mecânica dos aços inoxidáveis martensíticos [14].	9
Tabela 4- Composição química do Aço Uddeholm Tyrax® ESR.....	21
Tabela 5- Condições dos ciclos térmicos realizados, e o número de provetes.....	22
Tabela 6- Quantidade de austenite residual presente nas amostras: 1A (temperada a 1050 °C e revenida a 200 °C); 2 (amostra temperada a 1080 °C); 3A (temperada a 1100 °C e revenida a 200 °C) (% m/m).....	30
Tabela 7 - Número ASTM e tamanho de grão médio das amostras temperadas a 1050, 1080 e 1100 °C.....	31
Tabela 8 - Quantidade de austenite residual presente nas amostras: 1A (temperada a 1050 °C e revenida a 200 °C); 3A (temperada a 1100 °C e revenida a 200 °C); 1B (temperada a 1050 °C e revenida a 540 °C); 2B (temperada a 1080 °C e revenida a 540 °C); 3B (temperada a 1100 °C e revenida a 540 °C) (% m/m).	36
Tabela 9 - Comparação dos valores de dureza e tenacidade com os valores do fabricante do aço [16].	39
Tabela 10 - Quantidade de austenite residual presente nas amostras sujeitas a tempera criogénica: 1CA (temperada a 1050 °C e revenida a 200 °C); 3CA (temperada a 1100 °C e revenida a 200 °C); 1CB (temperada a 1050 °C e revenida a 540 °C); 3CB (temperada a 1100 °C e revenida a 540 °C) (% m/m).....	42

1. Capítulo I - Introdução e enquadramento

Ao longo dos últimos anos, a indústria de moldes (portuguesa e mundial) tem sido confrontada com o aparecimento e a utilização crescente de polímeros progressivamente mais complexos, nomeadamente com aumentos da percentagem de aditivos, fibras de vidro e aditivos abrasivos (que provocam desgaste mais acelerado das zonas moldantes), bem como o aumento da exigência ao nível de acabamento superficial das peças plásticas.

Neste sentido é imprescindível a utilização de aços que garantam as propriedades exigíveis ao processamento desses mesmos materiais, obrigando as empresas fornecedoras a criarem melhores soluções através de melhorias ao nível da composição química, propriedades físicas e mecânicas dos aços [1].

De forma a responder à exigência atual, a indústria de moldes está a investir cada vez mais no uso de aços ESR (“Electro-Slag-Remelting”) e aços inoxidáveis martensíticos com vista a aliar a elevada capacidade de polimento e resistência à corrosão ao aumento da resistência ao desgaste, sem comprometer a tenacidade do material.

Por exemplo, em 2019, a Uddeholm com o seu vasto conhecimento acerca dos aços ferramenta lançou no mercado um novo aço inoxidável ESR para moldes de plásticos, o Tyrax ESR com capacidade para atingir dureza entre 55-58 HRC [2, 3].

A presente dissertação debruça-se precisamente sobre o pós-processamento do aço Tyrax ESR. Este trabalho foi desenvolvido em parceria com a empresa Ramada Aços S.A, representante em Portugal da Uddeholm, devido à necessidade de desenvolver o conhecimento referente à resposta do aço ao tratamento térmico.

1.1. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho, definido em conjunto com a empresa *Ramada Aços S.A.*, consistiu no estudo do efeito de diferentes ciclos térmicos na microestrutura e consequentemente nas propriedades finais do aço Tyrax ESR. Neste sentido, o trabalho experimental visou estudar o efeito das principais variáveis do tratamento térmico, a temperatura de austenitização, e de revenido, bem como o arrefecimento criogénico.

Sendo o Tyrax ESR, um aço recente, este trabalho poderá ser útil para um melhor conhecimento do comportamento do mesmo.

O enquadramento teórico terá por base a classe de aços inoxidáveis martensíticos estando o seu foco no aço Tyrax ESR.

1.2. Apresentação da empresa *Ramada Aços S.A.*

A empresa foi fundada em 1935 por Francisco Ramada, na altura denominada por “F. Ramada”, tendo iniciado a sua atividade com o fabrico de fita de serra para madeira. Desde 2008 a *Ramada Aços S.A.* faz parte da *holding* Ramada Investimentos e Indústria, S.A.

A *Ramada Aços S.A.* é uma empresa de referência do setor dos aços. Com mais de oitenta anos de existência e atividade, é líder de mercado e reconhecida pelo seu elevado *know-how*, prestígio e credibilidade nas suas áreas de atividade.

A empresa disponibiliza aos clientes uma oferta de serviços integrada. Desde o corte, à maquinação, ao tratamento térmico, à aplicação final e/ou ao apoio técnico permanente, trabalha para estar em todas as fases da cadeia de valor dos produtos e serviços procurados pelos seus clientes.

A *Ramada Aços S.A.* é líder do mercado português, assim como a maior especialista em aços e ligas especiais. A sua atividade debruça-se sobre cinco principais áreas: aços especiais, aço laminado a frio, aço estirado a frio, sistemas de armazenagem e ferramentas para madeira. São representantes em Portugal do líder mundial em aços de ferramenta: *UDDEHOLM*.

Atua principalmente ao nível do fornecimento de aços especiais para a indústria metalomecânica, em particular para a indústria de moldes. A sua área de negócio incide na compra de aços especiais para o seu posterior corte, se necessário, e distribuição para a indústria metalomecânica.

A sede da empresa é em Ovar e possui filiais em Braga, Águeda, Marinha Grande e Lisboa.

O presente projeto de dissertação decorreu na sede da empresa, em Ovar.

1.3. Estrutura da dissertação

Esta dissertação foi estruturada em cinco capítulos, sendo que o primeiro aborda os objetivos e a apresentação da empresa.

No segundo capítulo é exposta a revisão bibliográfica, fazendo referência às propriedades dos aços inoxidáveis martensíticos (em especial o aço Tyrax ESR), à composição química e tratamentos térmicos aplicados a este tipo de aços.

No terceiro capítulo é apresentado o aço Tyrax ESR, designadamente a sua composição química e os ciclos térmicos executados, assim como os métodos experimentais utilizados.

No quarto capítulo apresentam-se os resultados obtidos dos ensaios mecânicos e de corrosão, assim como a análise microestrutural. Também são apresentadas as discussões referentes aos resultados alcançados.

No capítulo final, expressam-se as conclusões assim como as propostas para trabalhos futuros.

Por último, é apresentada a toda a bibliografia consultada ao longo do trabalho.

2. Capítulo II - Revisão bibliográfica

2.1. Aços para moldes de plástico

Nos últimos tempos tem-se verificado um progresso ao nível tecnológico na indústria dos materiais plásticos, nomeadamente no desenvolvimento de componentes de automóveis, computadores, telemóveis ou tablets, itens estes fabricados em moldes. A moldação é o procedimento mais usual para a conformação de plásticos. Os diferentes meios de moldação incorporam as moldações por injeção, compressão, sopro e extrusão [4].

A confeção de moldes para plásticos exige aços com propriedades distintas e por vezes únicas. É, por isto, decisivo a seleção do aço mais apropriado para cada tipo de molde, uma vez que este será sujeito a diferentes tipos de solicitações, mediante o seu projeto e funções em serviço [5].

As características dos vários tipos de materiais plásticos a conformar e as circunstâncias em que se processa a sua transformação condicionam a seleção da qualidade do aço a empregar no fabrico dos moldes. Por esta razão, os aços para moldes têm que apresentar características que vão ao encontro dos requisitos solicitados pelos fabricantes de moldes e dos seus futuros utilizadores. As características geralmente exigidas aos aços nas etapas de fabrico do molde são as seguintes: boa maquinabilidade; elevada estabilidade dimensional nos tratamentos térmicos; adequada temperabilidade; elevada aptidão ao polimento e aptidão a tratamentos térmicos superficiais [6].

Por outro lado, os requisitos de uma ferramenta moldante são: resistência à compressão; resistência ao impacto; resistência à tração; resistência à corrosão; resistência ao desgaste e boa condutividade térmica [6].

Conforme as especificações da aplicação a que cada aço se destina e das qualidades dos materiais plásticos, este deve apresentar determinadas características. Deste modo, surge a necessidade de utilizar diferentes tipos de aço [6]:

- Pré-endurecidos (“*pre-hardened*”);
- Muito resistentes ao desgaste (“*high wear-resistant*”);
- Resistentes à corrosão (“*corrosion resistant*”);
- De corte fácil (“*easy-cutting*”);
- Endurecidos por envelhecimento (“*aging-hardened*”);
- De elevada temperabilidade (“*through hardened*”);
- Endurecidos superficialmente (“*case-hardened*”).

Os aços inoxidáveis são escolhidos quando o molde é suscetível de ser exposto à corrosão. O aumento do custo inicial deste aço é muitas vezes inferior ao custo duma operação de repolimento ou de revestimento de um molde feito de um aço não resistente à corrosão. Os moldes de plásticos podem ser afetados pela corrosão de diversas formas, entre elas, quando há materiais plásticos que se decompõem no decorrer do processo de fabricação gerando-se produtos químicos corrosivos (p. ex. PVC), ou quando o molde trabalha num ambiente corrosivo, nomeadamente em condições húmidas de

funcionamento ou armazenamento, ou quando é suscetível à condensação causada por interrupções prolongadas de produção [6].

Alguns dos aços inoxidáveis para moldes comercializados pelo *Ramada Aços S.A.*, bem como as suas composições químicas e dureza após tratamento térmico estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1- Composição química (%mássica) dos aços e respetiva dureza após tratamento térmico Corrax, Ramax HH, Stavax ESR, Tyrax ESR [7].

Aços para moldes	Composição química (%pond)									Dureza (HRC)
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	S	Outros	
Corrax	0,03	0,3	0,3	12,0	9,2	1,4	-	-	Al 1,6	34-50
Ramax HH	0,12	0,2	1,3	13,4	1,6	0,5	0,2	0,1	+N	37
Stavax ESR	0,38	0,9	0,5	13,6	-	-	0,3	-		45-52
Tyrax ESR	0,40	0,2	0,5	12,0	-	2,3	0,5	-	+N	55-58

De seguida, serão abordados mais detalhadamente os aços inoxidáveis.

2.2. Aços inoxidáveis

Com a necessidade de se obter maior resistência à corrosão e à oxidação dos aços correntes, foram desenvolvidos, a partir do início do séc. XX, diferentes tipos de aços inoxidáveis (ferríticos, martensíticos e austeníticos) em diversos países, designadamente os Estados Unidos da América, Inglaterra e Alemanha [8].

Os aços inoxidáveis possuem uma ótima resistência à corrosão e à oxidação devido à presença, na sua composição química, de elementos de liga que formam uma película de óxido protetora que separa o metal-base do ambiente corrosivo. Dentro do grupo de elementos de liga passivantes, salienta-se por razões económicas o cromo, embora o níquel também seja adicionado em grande extensão. Em menor grau, ocorrem adições de silício, cobre, alumínio e molibdénio. Efetivamente, o elemento protetor mais importante que constitui o aço inoxidável é o cromo, portanto os aços inoxidáveis são caracterizados por serem ligas Fe-C-Cr [9].

O cromo reage com o oxigénio, ou seja, em contacto com atmosferas oxidantes forma uma película muito fina de óxido de cromo (Cr_2O_3) com uma boa aderência e estabilidade na superfície do metal que o protege contra o meio corrosivo [10].

Para o aço ser considerado inoxidável, este deverá ter um teor mínimo de 11% de cromo dissolvido na sua matriz. A figura 1 ilustra o aumento da resistência à corrosão de ligas Fe-Cr expostas à corrosão atmosférica industrial durante 10 anos. Deste modo, é possível estimar o teor de cromo necessário para evitar a corrosão destes aços [4].

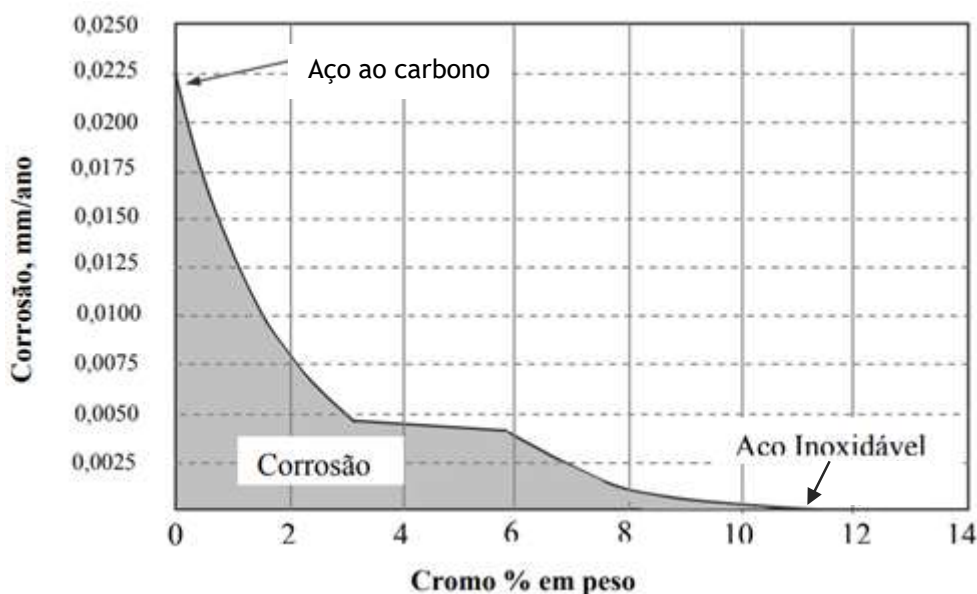


Figura 1 - Passividade dos aços ligados ao cromo expostos à corrosão atmosférica industrial por 10 anos. Retirado de [9]

A ação protetora do cromo e de outros elementos de liga passivantes, como o molibdénio, nos aços inoxidáveis, dependem da sua quantidade e distribuição na estrutura do aço, bem como da composição química do ambiente envolvente. Por exemplo, soluções contendo cloretos aceleram o processo corrosivo dos aços inoxidáveis que apresentam como agente passivante apenas o cromo. No entanto, a resistência à corrosão na presença de cloretos poderá ser melhorada com a adição de molibdénio [10].

Para classificar toda a gama de aços inoxidáveis de maneira adequada é possível dividi-los em cinco classes: austeníticos, ferríticos, martensíticos, duplex e endurecíveis por precipitação. Estes distinguem-se entre si pela sua composição química e microestrutura. A tabela 2 resume os diferentes grupos de aços inoxidáveis com as respetivas composições químicas [11].

Tabela 2- Classificação e composição química dos aços inoxidáveis [11].

Grupo de aços inoxidáveis	Composição química (%pond.)			
	C	Cr	Ni	Outros
Ferríticos	< 0,2	12 a 25		
Martensíticos	0,1 a 1	12 a 18		
Austeníticos	< 0,15	12 a 25	8 a 20	Mn
Endurecíveis por precipitação	< 0,1	12 a 18	4 a 8	Mo Cu Al Ti Nb
Duplex	< 0,1	18 a 30	3 a 9	Mo N Cu

2.3. Aços inoxidáveis martensíticos

Conforme foi referido, com este trabalho pretende-se estudar a influência dos tratamentos térmicos nas propriedades do aço inoxidável martensítico Tyrax ESR. Desta forma, esta secção incide nesta classe de aços.

Como referido, os aços inoxidáveis martensíticos são essencialmente ligas Fe-C-Cr com possibilidade de pequenas adições de outros elementos de liga, como o molibdénio, titânio, azoto, níquel, manganês. Contêm entre 12 - 18% de crómio e carbono suficiente, geralmente entre 0,10 - 1,15%, para que se possa formar uma estrutura martensítica por têmpera. Os tratamentos térmicos a que se submetem os aços inoxidáveis martensíticos são basicamente idênticos à dos aços ao carbono e de baixa liga. Isto é, a liga é austenitizada, arrefecida rapidamente para se formar uma estrutura martensítica, e depois revenida para aliviar tensões e aumentar a tenacidade. No entanto, uma diferença significativa é que os aços inoxidáveis martensíticos apresentam elevada temperabilidade por possuírem teores de crómio entre 12 e 18%, o que permite obter estruturas martensíticas com menores velocidades de arrefecimento [4].

A compreensão do comportamento dos aços inoxidáveis martensíticos requer, antes de mais, a análise do efeito do crómio, níquel e azoto no diagrama de equilíbrio Fe-C, a qual será realizada de seguida.

A introdução de elementos de liga ao sistema binário Fe-C causa alterações nas transformações de fase, nomeadamente, a expansão ou contração do campo de estabilidade da austenite [12].

Na figura 2 pode-se observar o diagrama de equilíbrio Fe-Cr que é válido tanto para aços inoxidáveis ferríticos quanto martensíticos. É possível verificar que, para qualquer teor de crómio da liga, a solidificação do aço começa pela fase de ferrite delta (δ) e que o campo de estabilidade da austenite (γ) é progressivamente diminuído pelo crómio, desaparecendo para teores em crómio superiores a 12,7%, fenómeno explicado pela tendência alfacénea do crómio. Assim, em equilíbrio, a fase austenítica está limitada a um intervalo de temperaturas entre, aproximadamente, 912 e 1394 °C e teores máximo de crómio de, aproximadamente, 12% [11].

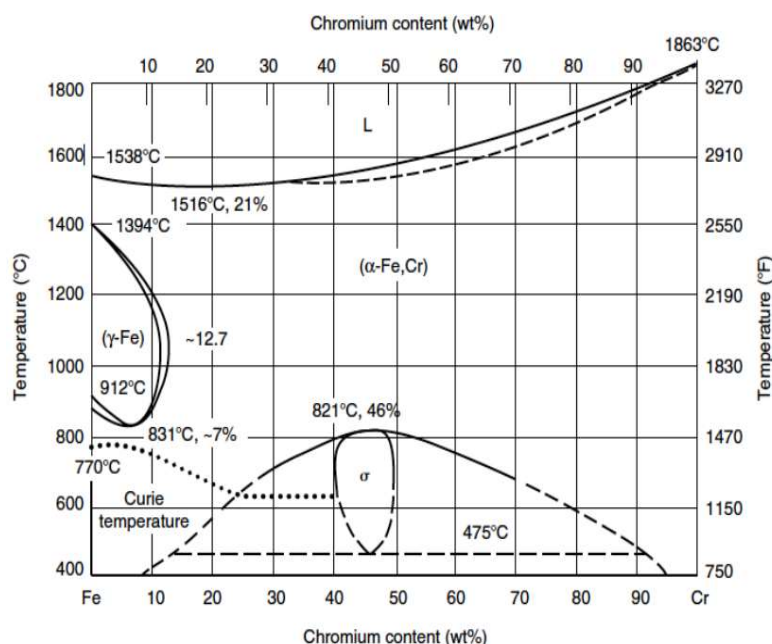


Figura 2 - Diagrama de equilíbrio Fe-Cr. Retirado de [11].

Por essa razão, há a necessidade de expandir o campo austenítico de forma a possibilitar a produção de aços inoxidáveis martensíticos com maiores teores de cromo, o que pode ser alcançado através de um balanço da composição química. O campo austenítico é expandido pelo carbono, níquel e azoto, todos estes elementos estabilizadores da austenite. Através dos diagramas de equilíbrio Fe-Cr presentes na figura 3, pode-se verificar que o carbono expande o campo austenítico, possibilitando que mais cromo (alfagénico) possa ser adicionado à liga. Para um teor de carbono de 0,1%, a quantidade de cromo da liga não pode exceder os 13% para que seja viável uma austenitização completa. Quando o teor de carbono é aumentado para 0,4% o campo austenítico é ampliado e estabilizado até teores de 18% de cromo [11, 13].

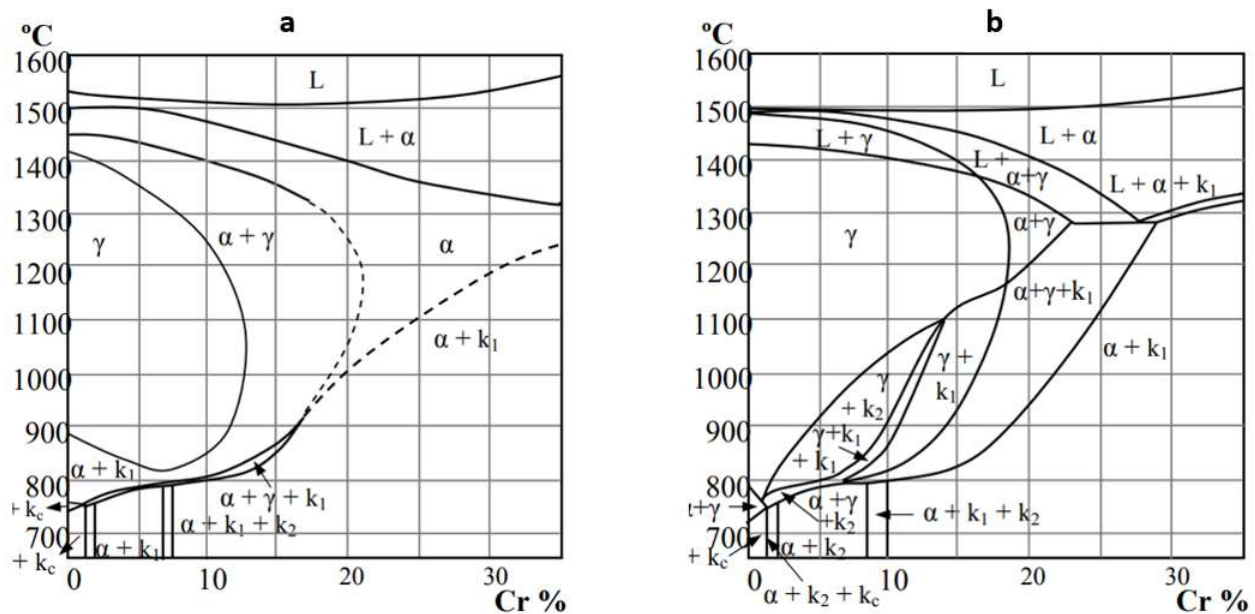


Figura 3 - Diagramas de equilíbrio Fe-Cr para diferentes teores em carbono: 0,05% (a) e 0,4% (b). Adaptado de [11].

Como mencionado anteriormente, outros elementos de liga gamagénicos adicionados aos aços inoxidáveis martensíticos são o níquel e o azoto.

Na figura 4, pode-se observar uma ampliação do campo de estabilidade da austenite até cerca de 29% Cr na presença simultânea de 0,25% N e 0,05% C. Já com adições de 10% Ni, constata-se pelo diagrama Fe-Cr, que o campo de estabilidade da austenite aumenta até 27% Cr [14].

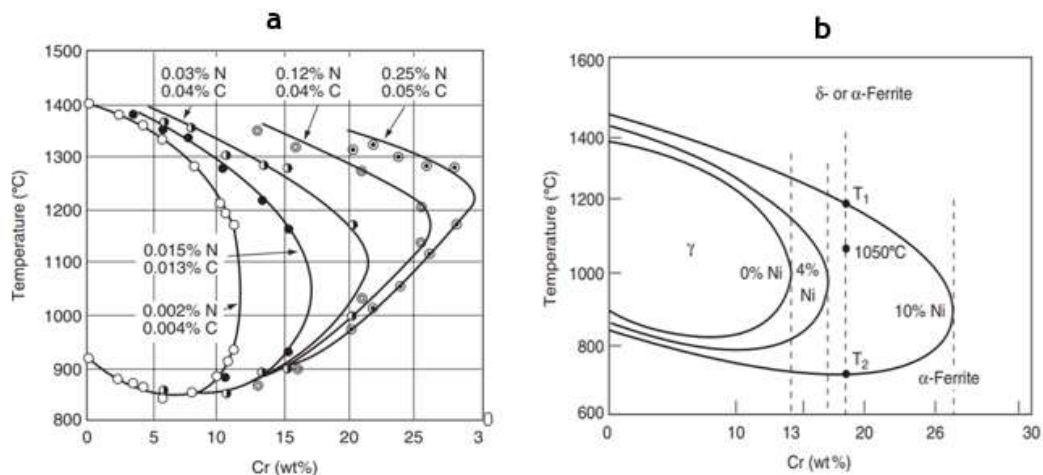


Figura 4 - Modificações do campo de estabilidade da austenite em função dos elementos: (a) Azoto e (b) Níquel. Adaptado de [14].

O níquel permite a utilização de teores mais baixos de carbono e, como consequência, confere maior tenacidade e maior resistência à corrosão aos aços inoxidáveis martensíticos. Para aços macios e mais tenazes, com teores baixos em carbono, o teor de níquel da liga pode chegar aos 5%. Estes aços inoxidáveis martensíticos macios são frequentemente endurecidos por precipitação [14].

O molibdénio também é muito utilizado nos aços inoxidáveis martensíticos, para além de melhorar a resistência à corrosão também melhora a tenacidade do aço. Assim como o crómio, o molibdénio reduz o campo de estabilidade da austenite [14].

2.4. Propriedades dos aços inoxidáveis martensíticos

As propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis martensíticos são consideravelmente influenciadas pelo teor em carbono do aço, pelo processo de fabricação/conformação e pelas condições de tratamento térmico aplicadas. Estes aços, de forma geral, apresentam elevada resistência mecânica, elevada dureza, boa resistência à fadiga e ao desgaste. Como a composição dos aços inoxidáveis martensíticos é ajustada para maximizar a resistência mecânica e dureza, a resistência à corrosão destes aços é comparativamente mais baixa que a dos aços ferríticos e austeníticos [15].

Na tabela 3 apresenta-se a composição química e a resistência mecânica após tratamento térmico dos principais aços inoxidáveis martensíticos comerciais.

Tabela 3 - Composição química (% pond.) e resistência mecânica dos aços inoxidáveis martensíticos [14].

Type	UNS Designation	C	Mn	Si	Cr	Others	Tensile Strength (MPa)
AISI 403	S40300	≤0.15	≤1.00	≤0.50	11.50–13.00	Mo ≤ 0.60	1105–1515
AISI 410	S41000	≤0.15	≤1.00	≤1.00	11.50–13.00	S ≥ 0.15	1105–1515
AISI 416	S41600	≤0.15	≤1.25	≤1.0	12.0–14.0	Ni = 1.25–2.50	1105–1515
AISI 420	S42000	>0.15	≤1.00	≤1.00	12.0–14.0	Mo ≤ 0.75	1550–1930
Tyrax	-----	0,40	0,5	0,2	12,0	Mo= 2,3 / +N	HRC= 55-58
AISI 440A	S44002	0.60–0.75	≤1.00	≤1.00	16.0–18.0	Mo ≤ 0.75	HRC = 49–57
AISI 440B	S44003	0.75–0.95	≤1.00	≤1.00	16.0–18.0	Ni = 0.40–0.60	HRC = 53–59
AISI 440C	S44004	0.95–1.20	≤1.00	≤1.00	16.0–18.0	Mo ≤ 0.75	HRC ≥ 60
AISI 440F	S44004	0.95–1.20	≤1.25	≤1.00	16.0–18.0	S = 0.10–0.35 N ≤ 0.08	HRC ≥ 60

Os aços inoxidáveis martensíticos podem ser subdivididos em três subgrupos, os aços de baixo carbono (p. ex. AISI 410), médio carbono (p. ex. AISI 420) e elevado teor em carbono (p. ex. AISI 440) [14].

O aço Tyrax ESR é um novo aço inoxidável martensítico fabricado pela Uddeholm para moldes de plástico de elevada dureza e resistência à corrosão. É um material com uma boa ductilidade e tenacidade e é um aço com polimento fácil e rápido, permitindo níveis elevados de acabamento superficial. O Tyrax ESR é particularmente recomendado em situações suscetíveis à corrosão, nomeadamente em moldes que estejam em contacto com ambientes húmidos ou em plásticos corrosivos como o PVC [16].

O aço Tyrax ESR pertence ao subgrupo dos aços inoxidáveis de médio carbono e baixo teor de cromo. O aumento do teor de carbono em relação aos aços de baixo carbono faz com que seja possível obter durezas mais elevadas e maiores resistências mecânicas, com a contrapartida de haver uma redução na tenacidade e soldabilidade [14].

No estado recozido o Tyrax ESR apresenta baixa dureza (190 HB) e uma microestrutura composta por ferrite e carbonetos esferoidizados, não apresentando boa resistência à corrosão. Isto deve-se a que a maior parte do cromo encontra-se na forma de carbonetos (Cr_{23}C_6), fazendo com que o aço não apresente o teor mínimo de 11% de cromo em solução sólida, necessário para a formação do filme passivo [16, 17].

O aço inoxidável Tyrax ESR, bem como todos os martensíticos, precisam de ser submetidos ao tratamento térmico de têmpera, para obterem uma microestrutura martensítica. O carbono e o cromo, nesta condição, encontram-se dissolvidos na matriz martensítica. No estado temperado revenido o Tyrax pode atingir dureza de 58 HRC e resistência mecânica (R_m) de 2260 MPa. O tratamento de têmpera, assim como outros tratamentos térmicos empregues nos aços inoxidáveis martensíticos, como o revenido e o tratamento térmico criogénico, serão temas mais aprofundados de seguida [15, 16].

2.5. Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos utilizados nos aços inoxidáveis martensíticos são decisivos para se alcançar as microestruturas e propriedades mecânicas pretendidas. Deste modo, para uma mesma composição química e processo de fabrico pode-se conseguir um melhor desempenho, através da otimização dos tratamentos térmicos, sendo que os seus principais parâmetros são: velocidade de aquecimento e arrefecimento, temperatura e tempo de estágio de austenitização e o meio de arrefecimento [15].

Visto que o Tyrax ESR é utilizado no estado temperado revenido, seguidamente serão discutidos estes tratamentos térmicos e as microestruturas obtidas em cada tratamento.

2.5.1. Têmpera

A têmpera consiste no aquecimento do aço até ao campo austenítico, seguido de arrefecimento até uma temperatura abaixo da temperatura M_s , rápido o suficiente, de modo a obter-se uma estrutura martensítica. A martensite é uma fase metaestável, resultado da transformação adifusional da austenite. A morfologia da martensite depende do seu teor em carbono. Para teores em carbono inferiores a 0,6% a martensite denomina-se por massiva, sendo formada por blocos separados por fronteiras de grão, cada bloco (ou domínio) possui lamelas com orientações semelhantes, com alta densidade de deslocações, como exibido esquematicamente na figura 5 [4, 11].

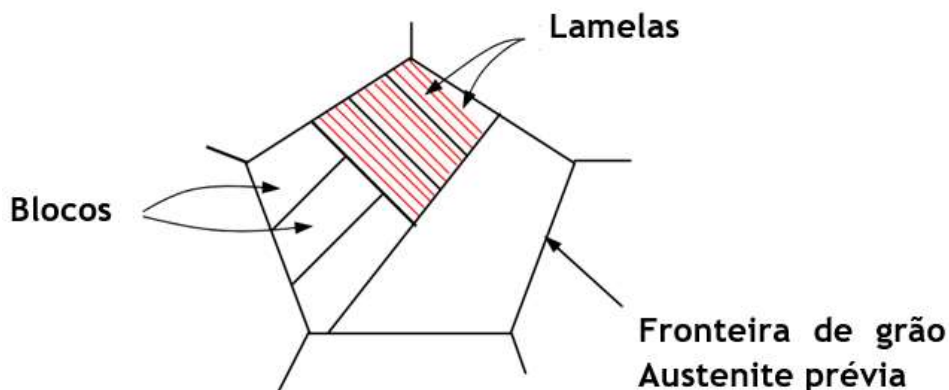


Figura 5 - Representação esquemática da morfologia massiva da martensite. Adaptado de [11].

Como se pode observar no diagrama TAC do aço Tyrax ESR (figura 6) a martensite é o resultado do arrefecimento rápido da austenite, cuja transformação ocorre sem difusão. A curva de arrefecimento número oito representa a velocidade crítica de têmpera para uma austenitização a 1080 °C, a qual demonstra a elevada temperabilidade do aço em estudo, permitindo o tratamento térmico de moldes de grandes dimensões sem o risco da formação indesejada de perlite [16].

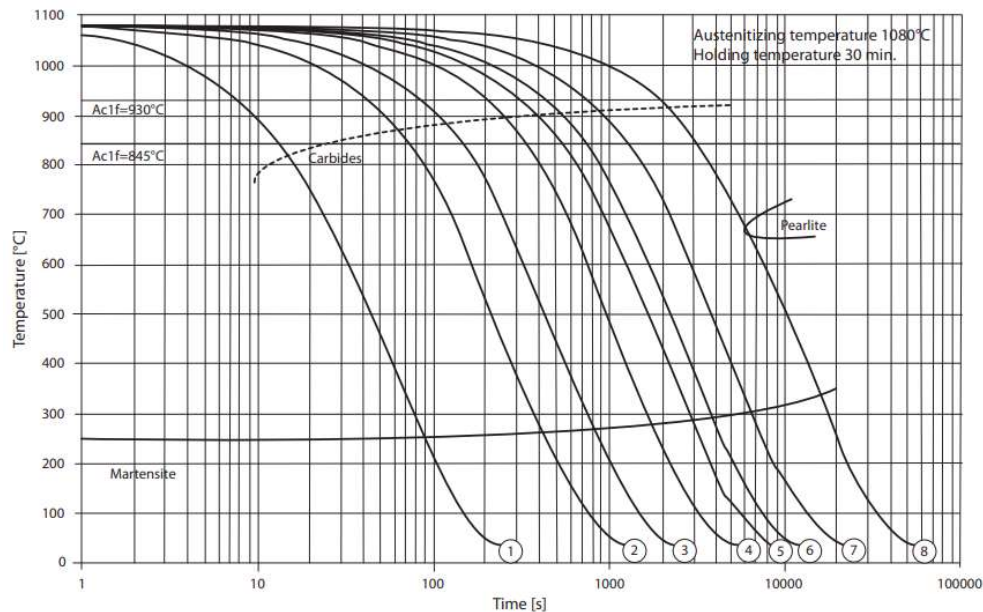


Figura 6 - Diagrama TAC do aço Tyrax ESR. Retirado de [16].

Pelo diagrama também é possível verificar que durante o arrefecimento, há precipitação de carbonetos a temperaturas elevadas, com perda de carbono na austenite, sendo notório o aumento da temperatura M_s . O M_s só é estável para tempos de arrefecimento muito curtos. Geralmente procura-se fazer o arrefecimento de têmpera o mais rápido possível de forma a evitar a precipitação de carbonetos nas fronteiras de grão, os quais são responsáveis por reduzir a tenacidade do aço e a suscetibilidade à corrosão destes aços. Por outro lado, arrefecimentos muito rápidos podem induzir elevadas tensões internas na peça, originando defeitos macroscópicos como empenamentos e fissuras [16, 18].

O aço Tyrax ESR pode ser austenitizado entre 1050 e 1080 °C, com o intuito de homogeneizar os elementos segregados e dissolver os carbonetos primários, ricos em crómio ($Cr_{23}C_6$) formados durante o processo de obtenção do aço. Através desta dissolução, obtém-se um maior teor em crómio e carbono dissolvido na matriz, conferindo assim maior resistência à corrosão e maior resistência mecânica ao aço após arrefecimento rápido [5, 16].

A temperatura de austenitização deve ser devidamente escolhida. Se for muito baixa, não favorece a dissolução dos carbonetos primários, conduzindo a valores de tenacidade e resistência à corrosão do aço baixos. Se for muito elevada, há o risco da formação de ferrite delta e o crescimento excessivo do grão austenítico. O crescimento de grão nos aços de médio/baixo teor em carbono obtidos pelo processo ESR é ainda mais pronunciado, devido ao facto de estes aços possuírem uma microestrutura com elevada pureza, oferecendo pouca resistência ao crescimento de grão. Um *isopleth* do sistema ternário Fe-C-Cr para um teor de 13% é exibida na figura 7 [5, 12, 19].

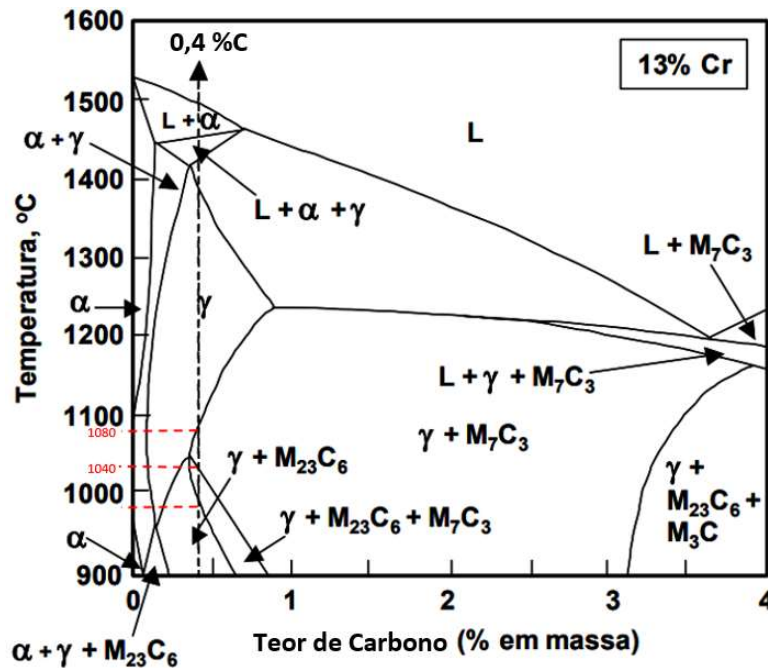


Figura 7 - Diagrama de equilíbrio Fe-C-13Cr. Adaptado de [12].

Podendo-se observar que, para uma liga com 0,4%C, a dissolução do $M_{23}C_6$, ocorre, a 1040 °C e a do M_7C_3 a 1080 °C. Estes valores podem ser ligeiramente diferentes aos do aço em estudo, uma vez que o Tyrax ESR é constituído por 12% de cromo, e o efeito dos elementos de liga molibdénio e azoto não são considerados neste digrama [12].

No caso prático de injeção de polímeros com elevada percentagem de reforços abrasivos, dever-se-á maximizar a resistência ao desgaste do aço e poderá ser vantajoso ter parte dos carbonetos primários por dissolver, desde que o carbono em solução seja suficiente para endurecer a martensite [11].

Quando os aços inoxidáveis martensíticos são temperados a microestrutura não é constituída na sua totalidade por martensite. Uma vez que ficará sempre austenite residual por transformar. A quantidade de austenite residual aumenta com o aumento do teor dos elementos de liga, temperatura de austenitização, tempo de estágios à temperatura de austenitização e com a diminuição da velocidade de arrefecimento, uma vez que, velocidades mais lentas provocam a precipitação de carbonetos primários e a consequente perda de carbono da austenite, destabilizando-a. Na figura 8 pode-se verificar a influência do tempo de estágio e da temperatura de austenitização na microestrutura do aço inoxidável martensítico, Stavax ESR (AISI 420), nomeadamente no teor de austenite residual e tamanho médio de grão. Verifica-se que a austenite residual aumenta com o aumento da temperatura de austenitização, assim como com o tamanho de grão [20].

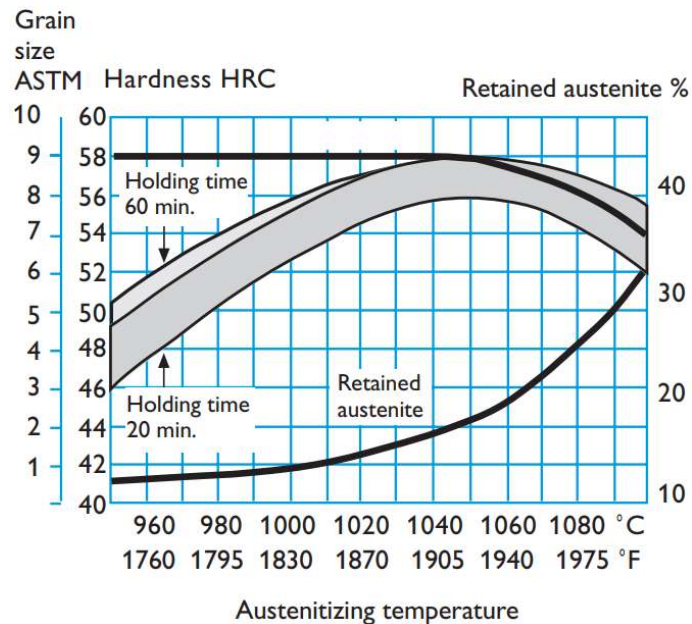


Figura 8 - Dureza, tamanho de grão e austenite residual do aço Stavax ESR em função da temperatura de austenitização. Retirado de [20].

Durante o arrefecimento da têmpera há formação de tensões de origem térmica, e devido à variação de volume resultante da transformação estrutural da austenite para martensite. Um molde com elevado nível de tensões internas pode com relativa facilidade fissurar. Para evitar o surgimento de fissuras dever-se-á realizar um revenido, reaquecendo o molde a uma temperatura entre 200 °C e 650 °C, por um período de tempo específico a fim de libertar as tensões e transformar parte da austenite residual [21].

2.5.2. Revenido

Os materiais devem ser revenidos depois da têmpera. A têmpera deve ser interrompida entre os 50 e 70 °C e o revenido deve ser executado de seguida, com o propósito de aliviar ou eliminar tensões provocadas na têmpera e conferir ao aço a tenacidade e a dureza que lhe permitam cumprir as funções a que se destina. Para aços não ligados, durante o revenido, o carbono sobressaturado na estrutura martensítica, precipita com a formação da ferrite e cementite, por difusão, conforme a reação simplificada [4, 6]:



Nestes aços, a microestrutura da martensite revenida consiste em precipitados de cementite finos e dispersos na matriz ferrítica. Para os aços de médio e baixo teor em carbono, a morfologia inicial da cementite (Fe₃C), que se precipita entre 200 e 300 °C, é na forma de agulhas e a sua nucleação ocorre nos locais de maior energia, ou seja, preferencialmente nos contornos das lamelas da martensite. No intervalo de temperaturas entre 400 e 650 °C ocorre o coalescimento dos carbonetos que tendem a esferoidizar.

O amaciamento dos aços durante o revenido deve-se à precipitação do carbono da martensite, diminuindo a sua tetragonalidade. Quando o aço é muito ligado, com

elementos de liga carburígenos, como é o caso do Tyrax ESR, ocorre também a formação de carbonetos complexos durante o revenido, como o $M_2(C,N)$ e o M_7C_3 [11].

Geralmente para cada tipo de aplicação a que se destina o aço é necessário um certo valor de dureza, desta forma, os ciclos térmicos são escolhidos, de modo a atingir a dureza desejada. Deve-se selecionar a temperatura de revenido mais adequada a partir da curva de revenido do aço. Algumas temperaturas privilegiam a resistência à corrosão e outras a resistência ao desgaste. A escolha da temperatura também irá influenciar de forma direta propriedades como a dureza, tenacidade, resistência ao impacto e aptidão ao polimento [6].

Na figura 9 é possível verificar o efeito da temperatura de revenido na dureza e na quantidade de austenite residual do aço Tyrax ESR [16].

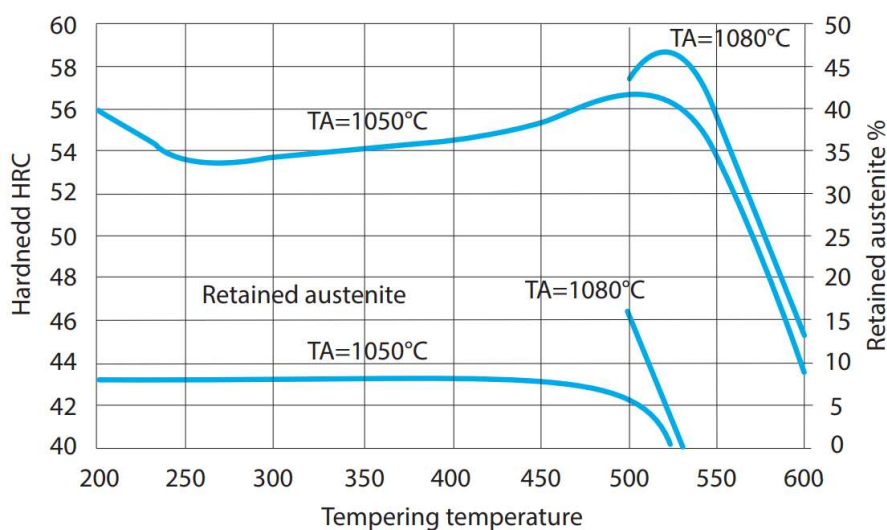


Figura 9 - Diagrama de revenido do aço Tyrax ESR. Retirado de [16].

Através da observação da curva de revenido do aço em estudo constata-se que revenidos a temperaturas baixas apenas vão reverter a martensite, enquanto temperaturas mais elevadas conseguem também, provocar a transformação da austenite residual em martensite.

Pela curva de revenido verifica-se um amaciamento para temperaturas entre 200 e 275 °C. À semelhança dos aços não ligados, este amaciamento deve-se à rejeição de carbono por precipitação de partículas finas de cementite (Fe_3C). Entre 450 e 525 °C ocorre um aumento significativo da dureza. Este fenómeno denomina-se endurecimento secundário e é consequência da precipitação de carbonetos, muito finos e com interfaces semi-coerentes com a matriz e da transformação de austenite residual em martensite. Como o aço Tyrax ESR contém 2,3% Mo na sua composição química, para além dos carbonetos de cromo, Cr_7C_3 , ocorre a precipitação de carbonetos ricos em molibdénio, Mo_2C . Na figura 10, observa-se o efeito do molibdénio no endurecimento secundário para um aço de médio carbono [5, 22, 23].

Com o aumento da temperatura, após endurecimento secundário, a dureza do aço Tyrax ESR volta a diminuir como consequência da formação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e de seu coalescimento, tornando-se incoerentes as interfaces precipitado-matriz. [24].

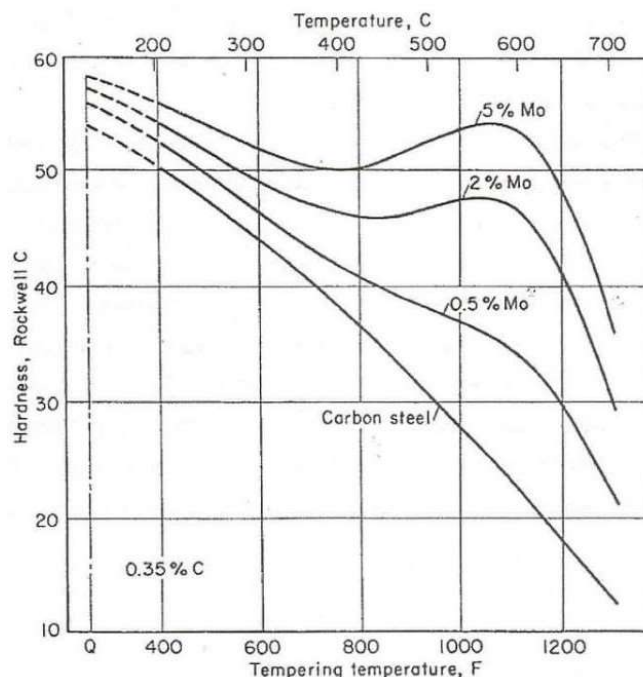


Figura 10 - Curvas de revenido de aços com 0,35% C, mostrando o efeito do aumento do teor de molibdênio no endurecimento secundário. Retirado de [23].

A dureza final do aço é resultado de vários fatores, como a quantidade de carbono na matriz martensítica, tensões residuais, quantidade de austenite residual e carbonetos precipitados durante o revenido. Com diferentes combinações desses fatores é possível alcançar o mesmo valor de dureza, através de diferentes ciclos térmicos. No entanto, um certo valor de dureza não garante um conjunto específico de propriedades ao material. As propriedades do aço dependem da microestrutura do mesmo e esta depende do ciclo térmico selecionado. Desta forma, tratamentos térmicos bem conduzidos proporcionam não só a dureza desejada, mas também as propriedades otimizadas em função da aplicação a que o aço se destina [25].

Sendo o aço Tyrax ESR um aço ferramenta destinado a moldes para plásticos dever-se-á realizar sempre pelo menos duplo revenido. Na figura 11 é possível verificar a influência de revenidos a temperaturas elevadas na microestrutura de um aço inoxidável martensítico [24].

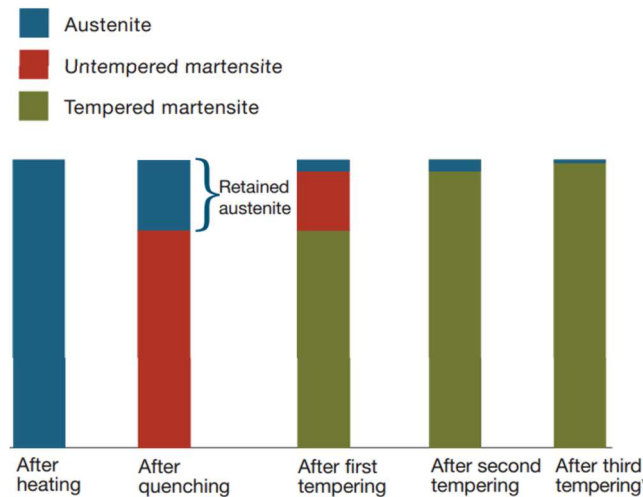


Figura 11 - Evolução do conteúdo de fases presentes na microestrutura de um aço inoxidável martensítico ao longo das diferentes etapas do tratamento térmico. Retirado de [24].

Após realização do primeiro, a microestrutura consiste em martensite revenida, martensite fresca, alguma austenite residual e carbonetos. O segundo revenido atua sobre a martensite fresca. Três revenidos são recomendados para moldes de plásticos de grandes dimensões ou para aplicações em que é necessária elevada estabilidade dimensional [25].

A tenacidade e a ductilidade de um molde são fatores preponderantes para a produção em série ser realizada de forma segura. Estas duas propriedades estão intrinsecamente ligadas à temperatura a que se realiza o revenido após têmpera. Na figura 12 pode-se analisar a influência da temperatura de revenido na resistência ao choque de provetes sem entalhe e à temperatura ambiente relativos ao aço inoxidável Tyrax ESR [16].

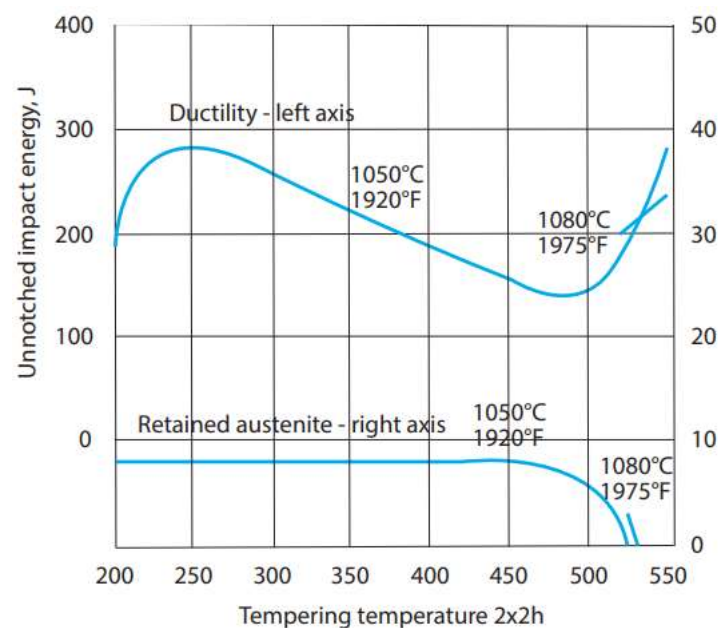


Figura 12 - Influencia da temperatura de revenido na tenacidade do aço Tyrax ESR. Retirado de [16].

Pela figura 12, verifica-se que quando o aço Tyrax ESR sofre revenidos entre 400 e 520 °C há uma redução significativa dos valores de resistência ao impacto. Trata-se de um fenómeno comum nos aços temperados e revenidos, denominado fragilização ao revenido. Evidencia-se quando os aços são mantidos na faixa crítica de temperaturas, ou arrefecidos lentamente como é o caso, por exemplo, da velocidade de arrefecimento do núcleo de moldes de grandes dimensões [16, 23].

Há estudos que explicam que a fragilização resulta da difusão do fósforo para as fronteiras de grão. Esta difusão deve-se à precipitação dos carbonetos complexos que ocorre preferencialmente no interior dos grãos. Esta precipitação empobrece as regiões junto às fronteiras de grão em elementos carburígenos, permitindo a difusão do fósforo para as mesmas [23].

No caso particular do aço Tyrax ESR, como apresenta um teor elevado de molibdénio (2,3%), irá formar carbonetos ricos em molibdénio do tipo, Mo_2C , preferencialmente no interior dos grãos, empobrecendo a região das fronteiras, ocorrendo a fragilização [23].

Outra causa da fragilização é derivada ao endurecimento secundário e a respetiva precipitação de carbonetos complexos muito finos, como referido anteriormente.

Esta precipitação provoca um aumento da dureza, mas uma diminuição simultânea da tenacidade. Por estas razões, os aços inoxidáveis martensíticos costumam ser revenidos a cerca de 200 °C ou a temperaturas superiores às que originam o máximo de dureza, com o intuito de obter uma maior resistência ao choque. No caso particular do aço Tyrax, os revenidos devem ser executados a temperaturas acima de 525 °C [6, 15, 26].

Embora o aço Tyrax ESR seja um aço resistente à corrosão, pode, no entanto, ficar sensível à corrosão localizada, especialmente à corrosão por picada e intergranular, o que poderá reduzir a vida útil dos moldes e danificar os produtos plásticos. Desta forma, é importante melhorar as propriedades de corrosão dos moldes através de tratamentos térmicos adequados [27].

Na figura 13 pode-se analisar a influência da temperatura de revenido na resistência à corrosão de um aço inoxidável martensítico de médio teor em carbono e baixo teor em cromo à semelhança do aço em estudo [20].

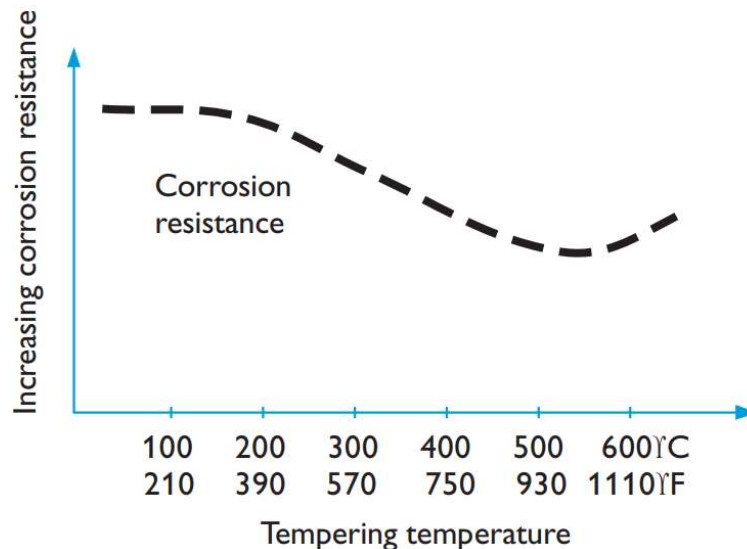


Figura 13 - Influência da temperatura de revenido na resistência à corrosão do aço Stavax ESR. Retirado de [20].

É possível observar que a resistência à corrosão diminui consideravelmente quando são utilizadas temperaturas de revenido altas. Devido à maior precipitação de carbonetos ricos em crómio, consequentemente ocorre um empobrecimento de crómio em solução sólida. A maior resistência à corrosão obtida em revenidos abaixo dos 300°C deve-se ao facto dos carbonetos que precipitam a essas temperaturas serem ricos em ferro (Fe_3C) e não em crómio (como o Cr_{23}C_6) [27].

Assim, temperaturas de revenido mais baixas e austenitização mais elevadas otimizam a resistência à corrosão uma vez que ambas reduzem a quantidade de carbonetos de crómio precipitados. Pelo contrário, para maximizar as propriedades tribológicas dos aços, dever-se-ão realizar revenidos a temperaturas elevadas, beneficiando de algum endurecimento secundário, aliado a temperaturas de austenitização mais baixas, onde não se provoque a total dissolução dos carbonetos primários [15].

2.5.3. Tratamento criogénico

Para algumas aplicações dos aços inoxidáveis martensíticos é aconselhável a execução de tratamentos térmicos criogénicos. A temperatura M_f (fim de transformação da austenite em martensite) na maior parte destes aços encontra-se a temperaturas negativas, deste modo, à temperatura ambiente, após o arrefecimento de têmpera os aços apresentam uma quantidade de austenite residual considerável. Esta austenite residual pode-se transformar durante o serviço, causando variações de volume que podem originar distorções, fissuras ou até mesmo fraturas nos moldes. Assim, para se obter a máxima estabilidade de um aço ferramenta em serviço é necessário que este seja sujeito a revenidos a elevadas temperaturas ou tratamentos criogénicos, também conhecidos como tratamentos de estabilização [28].

Para que ocorra a total eliminação da austenite residual a temperatura M_f da martensite deverá ser superior a -196 °C [28].

A temperatura M_s ($^{\circ}\text{C}$) para aços inoxidáveis com teores de cromo de 12% pode ser estimada através desta equação [29]:

$$M_s (^{\circ}\text{C}) = 500 - 333C - 34Mn - 35V - 20Cr - 17Ni - 11Mo - 10Cu$$

Através da equação, para o Tyrax ESR, o início da transformação martensítica inicia-se a 67 °C . O cálculo de M_f pode ser estimado pela equação [29]:

$$M_f = M_s - 150$$

Pela equação o fim da transformação martensítica para o aço em estudo é -83 °C .

Existem três categorias de tratamentos criogénicos, distinguidas pela temperatura e tempo de estágio a que as peças são expostas [30]:

- Tratamentos Sub Zero (TSZ) ou “*cold treatment*”, as peças são expostas a temperaturas -80 °C , durante alguns minutos a algumas horas por contacto com gelo seco;
- Tratamento criogénico (TC) ou “*criogenic treatment*”, as peças são arrefecidas até -196 °C . Durante alguns minutos a algumas horas por exposição em azoto liquido;
- Tratamento criogénico profundo (TCP) ou “*deep cryogenic treatment*”, as peças são submetidas a temperaturas -196 °C durante períodos prolongados, podendo ser superiores a 24h.

A figura 14 ilustra os arrefecimentos dos referidos processos criogénicos.

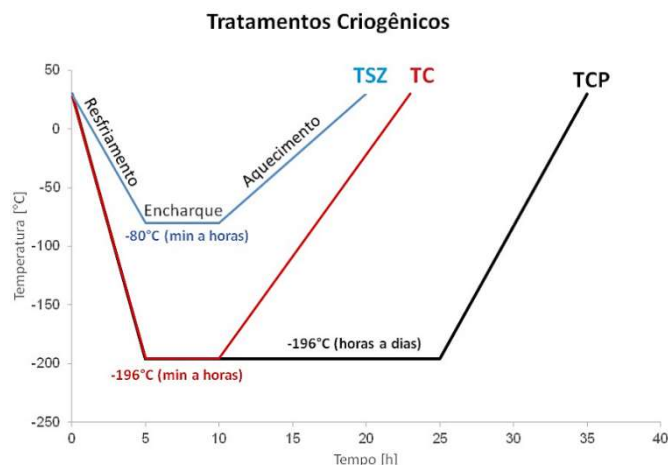


Figura 14 - Arrefecimento e aquecimento de tratamentos criogénicos. Retirado de [31].

As alterações produzidas nos aços durante os tratamentos criogénicos são muito subtis e afetam o material à escala microestrutural.

O tratamento Sub-zero (TSZ) e o tratamento criogénico (TC) reduzem a quantidade de austenite residual, sendo recomendado o tratamento em azoto líquido para aplicações em que é exigido níveis de estabilidade máximos dos moldes, ou em aços em que a austenite só se transforme totalmente para temperaturas muito inferiores a -80 °C . Em função da transformação da austenite residual em martensite resulta um aumento de

dureza entre 1-2 HRC (quanto maior a quantidade de austenite residual original, maior o aumento de dureza), redução da tenacidade e aumento ligeiro da resistência ao desgaste [25, 32].

Já o tratamento criogénico profundo (TCP) para além de eliminar a austenite residual transformando-a em martensite, apresenta melhorias nas propriedades tribológicas dos aços, que ultrapassam as obtidas apenas com a redução da austenite residual. Estudos apontam que para períodos de tempo suficientemente longos a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, os átomos de carbono são forçados a deslocarem-se para fora das posições intersticiais preferenciais devido à contração da rede cristalina, formando carbonetos de transição submicroscópicos. Estas estruturas formadas em grande número atuam como núcleo para a formação de uma intensa precipitação de carbonetos muito finos durante o revenido posterior. Esses carbonetos são classificados como carbonetos do tipo *Eta* (η). Como resultado deste fenómeno, verifica-se um aumento significativo de carbonetos na microestrutura após revenido que conduz a um aumento da resistência ao desgaste [33].

3. Capítulo III - Materiais e procedimento experimental

3.1. Material

O material estudado foi o aço inoxidável martensítico produzido pela Uddeholm Tyrax® ESR, com a composição química nominal presente na tabela 4. Este foi fornecido em forma de bloco, no estado recozido, com as dimensões 102*253*66 mm.

Tabela 4- Composição química do Aço Uddeholm Tyrax® ESR.

	Composição química (% pond.)						
Aço	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	N
Tyrax ESR	0,40	0,2	0,5	12,0	2,3	0,5	+

3.2. Amostras e provetes para tratamento térmico

A partir do bloco fornecido pela empresa *Ramada Aços* procedeu-se ao corte de amostras e provetes na empresa *Crf-Fabricação, Meios Controlo Ferramentas Rectificação Indústria*. Cortaram-se 27 provetes com dimensões 12*12*60 mm para serem testados no ensaio Charpy, 4 amostras cúbicas com dimensões 15*15*15 mm para serem analisadas microestruturalmente e 9 cilindros com diâmetro de 30 mm e altura de 10 mm para ensaios de corrosão.

As amostras foram sujeitas aos respetivos tratamentos térmicos na *Ramada Aços*. As 27 amostras com dimensões 12*12*60 mm, foram maquinadas após tratamento térmico na empresa *CRF* na forma de provetes Charpy com entalhe em V, com dimensões segundo a norma NP-EN 10045-1 [34].

3.2.1. Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados na empresa *Ramada Aços*, consistindo em têmpera em vácuo com arrefecimento através de injeção de gás inerte (azoto), têmpera em vácuo seguida de duplo revenido, têmpera em vácuo com arrefecimento criogénico e duplo revenido posterior. Utilizaram-se 3 temperaturas de austenitização, 1050, 1080 e 1100 °C com estágios de 30 minutos. O fabricante do aço em estudo recomenda as temperaturas de austenitização de 1050 e 1080 °C. A temperatura de 1100 °C foi realizada por solicitação da empresa, uma vez que utilizam regularmente esta temperatura de austenitização

Os arrefecimentos criogénicos foram realizados por imersão em azoto líquido a -196 °C com estágio a esta temperatura de 3 horas, usualmente utilizado pela empresa.

O duplo revenido consistiu em dois revenidos de duas horas à mesma temperatura, 200 e 540 °C. Através de revenidos a 200 °C procurou-se maximizar a dureza em detrimento de um maior aumento da resistência ao choque (figuras 9 e 12). Já com os revenidos a 540 °C pretendeu-se revenir o aço após endurecimento secundário, com a preocupação de esta temperatura não ser demasiado elevada, uma vez que após endurecimento secundário a

dureza do aço Tyrax ESR sofre uma queda significativa com o aumento da temperatura (figura 9).

Na tabela 5 apresentam-se os ciclos térmicos, respetivos códigos e o número de amostras tratadas em cada um dos ciclos realizados. Na figura 15 é possível observar esquematicamente os diferentes parâmetros dos tratamentos térmicos executados a todas as amostras revenidas.

Tabela 5- Condições dos ciclos térmicos realizados, e o número de provetes.

Temperatura austenitização (°C)	Arref.	Duplo revenido (°C)	Código	Provetes (12*12*60 mm)	Provetes (15*15*15 mm)	Provetes (ø=30 mm; h=10 mm)
1050	Azoto	-	1		1	
		200	1A	3		2
		540	1B	3		2
	-196 °C	200	1CA	3		2
		540	1CB	3		2
1080	Azoto	-	2		1	
		540	2B	3		2
1100	Azoto	-	3		1	
		200	3A	3		2
		540	3B	3		2
	-196 °C	200	3CA	3		2
		540	3CB	3		2
			subtotal	27	3	18

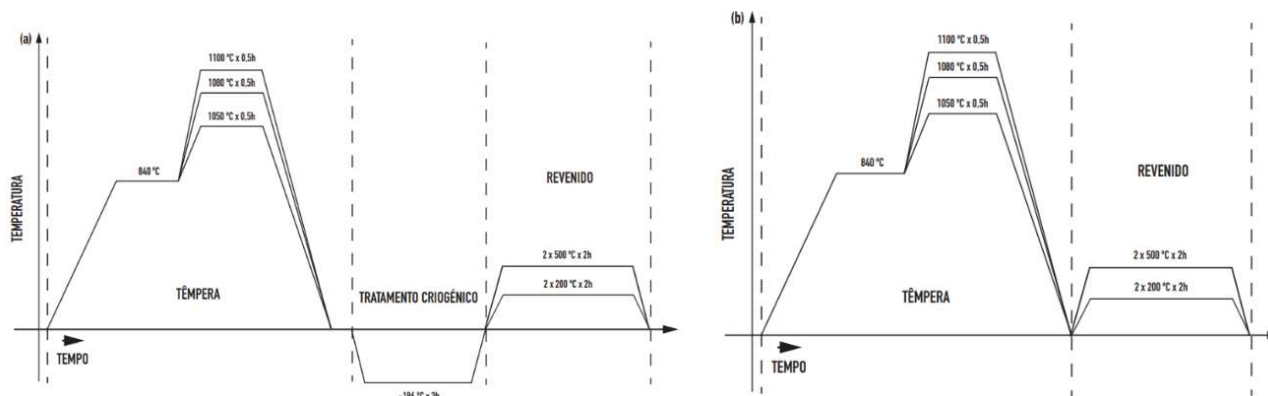


Figura 15 - Tratamento térmico criogénico (a) e tratamento térmico de têmpera e revenido (b).

3.2.1.1. Têmpera e revenido

A têmpera foi realizada num forno a vácuo horizontal com 4000 Kg de capacidade, utilizando vácuo na ordem dos 10^{-1} mbar. Após o vácuo ser atingido injetou-se azoto através do ventilador do equipamento na câmara de aquecimento. Na fase de aquecimento foi realizado pré-estágio a 840 °C durante 30 minutos. Após o núcleo das peças atingir a temperatura de austenitização de 1050, 1080 ou 1100 °C iniciou-se o estágio a essas temperaturas durante 30 minutos. No arrefecimento o azoto quente é circulado pela parede traseira da câmara onde é refrigerado num permutador de calor.

À semelhança do processo de têmpera, o tratamento de revenido também foi realizado num forno com vácuo. Realizaram-se revenidos duplos de duas horas de duração cada, à mesma temperatura. Foram realizadas duas temperaturas de revenido, um revenido a temperaturas baixas e outro a temperaturas elevadas, 200 e 540 °C, respetivamente. Os revenidos das amostras com arrefecimento criogénico foram executados após o tratamento criogénico à semelhança das amostras temperadas.

Tanto o processo de têmpera como o revenido foram controlados com termopares, deste modo, foi possível gerar com exatidão gráficos Temperatura- Tempo. Na figura 16 é apresentado o ciclo térmico das amostras 1A.

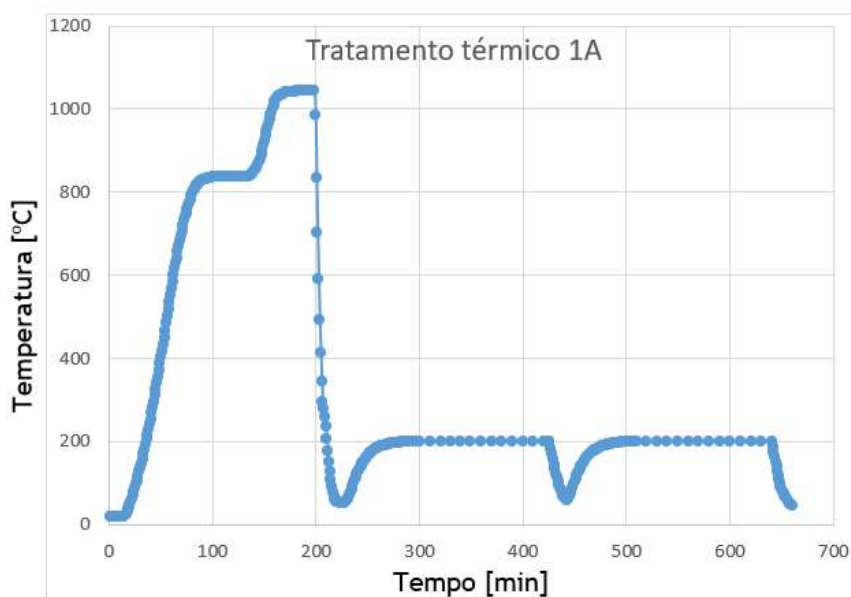


Figura 16 - Tratamento térmico aplicado às amostras, têmpera a 1050 °C, seguida de duplo revenido a 200 °C.

3.2.1.2. Tratamento criogénico

Para o tratamento criogénico a técnica utilizada foi a de imersão das amostras em azoto líquido. As amostras foram imersas logo após a têmpera e após atingirem a temperatura de -196 °C realizaram um estágio de 3 horas. Escolheu-se temperatura -196 °C de forma a garantir a total eliminação da austenite residual, a duração de 3 horas é o tempo praticado pela empresa.

3.2.2. Caracterização microestrutural

Para cada ciclo térmico realizado, foram selecionadas, pelo menos duas amostras para a análise microestrutural, a qual consistiu em avaliação do tamanho de grão e caracterização da microestrutura em microscopia ótica. A austenite residual foi avaliada em 6 amostras através de difração de raios-X.

3.2.2.1. Preparação metalográfica e análise em microscopia ótica

Os provetes cúbicos e cilíndricos foram os escolhidos para servirem de amostras para a caracterização microestrutural por microscopia ótica. As amostras foram desbastadas seguindo a sequência de lixas de SiC: 120, 240, 600 e 1000 MESH. Após desbaste e limpeza, seguiu-se o acabamento em panos com suspensões de diamante de 6 e 1 μm de granulometria. Para revelar a matriz martensítica foram realizados ataques de imersão em reagente Kalling's durante aproximadamente 90 segundos. Para revelar as fronteiras de grão austeníticas das amostras temperadas (amostras 1, 2 e 3) utilizou-se o ataque eletrolítico em solução de 10% ácido oxálico, com uma corrente de 6V, o tempo de ataque variou de 30-40 segundos.

O tamanho de grão foi determinado com o *software Leica Application Suite (LAS)*. O número de grão ASTM foi calculado através do método planimétrico segundo a norma ASTM E112 [35].

3.2.2.2. Difração de Raios-X

A difração de Raios-X foi utilizada para detetar a presença de austenite na microestrutura, nas amostras 1A, 2, 3A, 3B, 1CA e 3CA. A análise foi realizada no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro, o difratômetro utilizado foi da marca Empyrean, utilizou-se radiação de Cu ($\text{CuK}\alpha$), tensão de 45kV, intensidade de corrente de 40 mA. O varrimento foi executado num intervalo de $20^\circ \leq \theta \leq 120^\circ$, com um passo de $0,0260^\circ$.

3.2.3. Avaliação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão

A caracterização mecânica foi realizada através de ensaios de dureza e de tenacidade. A resistência à corrosão foi estudada através de ensaio de nevoeiro salino. Apenas os ensaios de dureza foram realizados em todas as amostras, os restantes ensaios foram realizados nas amostras revenidas.

3.2.3.1. Ensaios de impacto

Provetes Charpy com entalhe em V com as dimensões indicadas na norma NP-EN 10045-1, foram sujeitos a ensaios, segundo a mesma norma. Para cada tratamento térmico foram ensaiados 3 provetes [34].

Os ensaios Charpy foram realizados com um pêndulo Galdabini CH/30 cuja energia é de 300 J.

Antes da realização dos ensaios de choque, efetuou-se um ensaio com provetes padrão para verificar o estado de funcionamento do equipamento. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente.

3.2.3.2. Ensaios de dureza

As amostras foram sujeitas a ensaios de dureza *Rockwell C* num durómetro *DuraVision 20*, sendo o ensaio realizado segundo a norma EN ISO 6508-1: 2011. Um total de 10 indentações foram efetuadas para cada ciclo térmico [36].

3.2.3.3. Ensaios de nevoeiro salino

De forma a avaliar a resistência à corrosão do aço Tyrax nos vários tratamentos térmicos, realizou-se um ensaio de resistência à corrosão em câmara de nevoeiro salino neutro sobre as amostras revenidas nos laboratórios de análises químicas do *CINFU*. A duração do ensaio foi de 24 horas, o reagente utilizado foi uma solução de 5% de NaCl com um valor de pH entre 6,5 e 7,2 de acordo com a norma ISO 9227:2017 [37]. Antes do ensaio as superfícies das amostras cilíndricas ($\varnothing = 30\text{mm}$ e $h = 10\text{ mm}$) foram desbastadas com uma lixa de 400 mesh de SiC. Após o ensaio as amostras foram limpas com água e procedeu-se à inspeção visual das amostras. Posteriormente as amostras mais atacadas foram limpas em ultrassons e desbastadas com uma lixa de 1000 mesh com o intuito de remover os produtos de corrosão e verificar a quantidade e tamanho dos *pites* de corrosão formados.

4. Capítulo IV - Apresentação e discussão dos resultados

A discussão deste trabalho foi dividida em duas secções. Na primeira secção é apresentada a análise da microestrutura e propriedades mecânicas (dureza e tenacidade) após os tratamentos de têmpera, têmpera criogénica e revenido. Na segunda secção a discussão incide sobre a resposta das várias amostras ao ensaio de corrosão.

4.1. Análise da microestrutura e propriedades mecânicas

Inicialmente são apresentadas as microestruturas, os valores das propriedades mecânicas (dureza e tenacidade à fratura) e posteriormente discutidos os efeitos da microestrutura nas propriedades mecânicas.

4.1.1. Estado de fornecimento

Na figura 17 é apresentada a microestrutura do aço Tyrax ESR no estado de fornecimento.

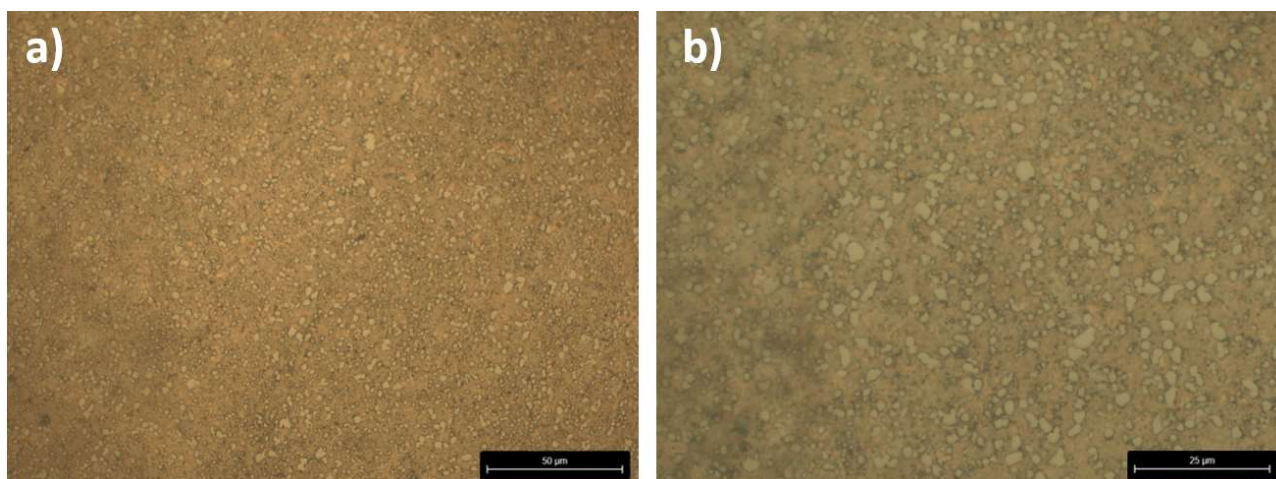


Figura 17 - Microestrutura constituída por ferrite e carbonetos (Amostra estado de fornecimento). Ataque: Kalling's.

O aço Tyrax ESR é fornecido no estado recozido de máximo amaciamento, nesta condição o aço apresenta elevada maquinabilidade e uma microestrutura apta a ser temperada.

No estado recozido a microestrutura consiste numa matriz ferrítica (matriz de baixa dureza) com uma dispersão de carbonetos globulares. A maior parte dos carbonetos da microestrutura do aço Tyrax ESR são ricos em cromo e molibdénio, fazendo com que grande parte do cromo e molibdenio encontre-se fixado na forma de carbonetos e não dissolvidos em solução sólida. Assim nesta condição o aço em estudo apresenta baixa resistência à corrosão.

4.1.2. Tratamento térmico de têmpera

A variável estudada no processo de têmpera foi a temperatura de austenitização. Esta tem influência direta na microestrutura e, consequentemente, nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis martensíticos. As principais variáveis suscetíveis a modificações são o tamanho de grão, o teor de carbonetos não dissolvidos e a quantidade de austenite residual. Estas variáveis são discutidas de seguida.

4.1.2.1. Análise da microestrutura

As figuras 18, 19 e 20 mostram as microestruturas das amostras sujeitas a têmpera a partir de 1050, 1080 e 1100 °C, respetivamente. Como se pode observar, estas microestruturas são constituídas essencialmente por martensite e carbonetos. O aço em estudo contém 0,4% C, sendo a morfologia da martensite massiva.

A morfologia da martensite é em função do seu teor em carbono. Para teores em carbono inferiores a 0,6% a martensite designa-se por massiva, sendo formada por blocos separados por fronteiras de grão. Cada bloco (ou domínio) possui lamelas com orientações semelhantes, com alta densidade de deslocamentos. Para teores superiores a 1,0% a martensite designa-se por acicular, sendo constituída por placas com forma acicular, com orientações aparentemente aleatórias. Estas são cercadas por grandes quantidades de austenite residual, apresentando uma fina estrutura interna maclada. Entre 0,6 e 1% C forma-se uma microestrutura mista [6].

Para além da matriz martensítica e dos carbonetos primários é possível verificar a presença de austenite residual.

Os carbonetos geralmente encontrados nos aços inoxidáveis martensíticos, após têmpera, são do tipo $M_{23}C_6$. Uma vez que o Tyrax ESR tem 2,3% Mo, estes podem variar a composição entre $Cr_{23}C_6$ e $Fe_{21}Mo_2C_6$.

Ao comparar a microestrutura, percebe-se que o aço temperado a 1100 °C apresenta uma microestrutura mais grosseira com maior fração de austenite residual. Em relação aos carbonetos primários, estes estão em maior número para as temperaturas de austenitização de 1050 e 1080 °C, quando comparado com a temperatura de austenitização de 1100 °C. A diferença entre as amostras temperadas a 1050 e 1100 °C são notórias. Por outro lado, não é tão perceptível a diferença entre as amostras temperadas a 1050 e 1080 °C.

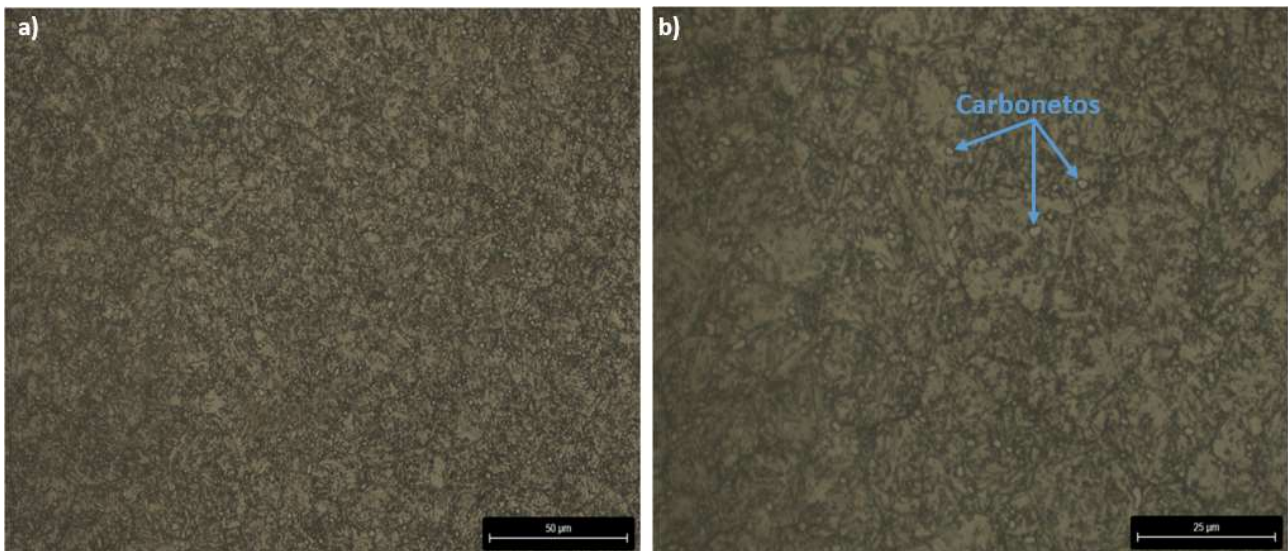


Figura 18 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1050 °C, constituída por martensite e carbonetos não dissolvidos (Amostra 1). Ataque: Kalling's.

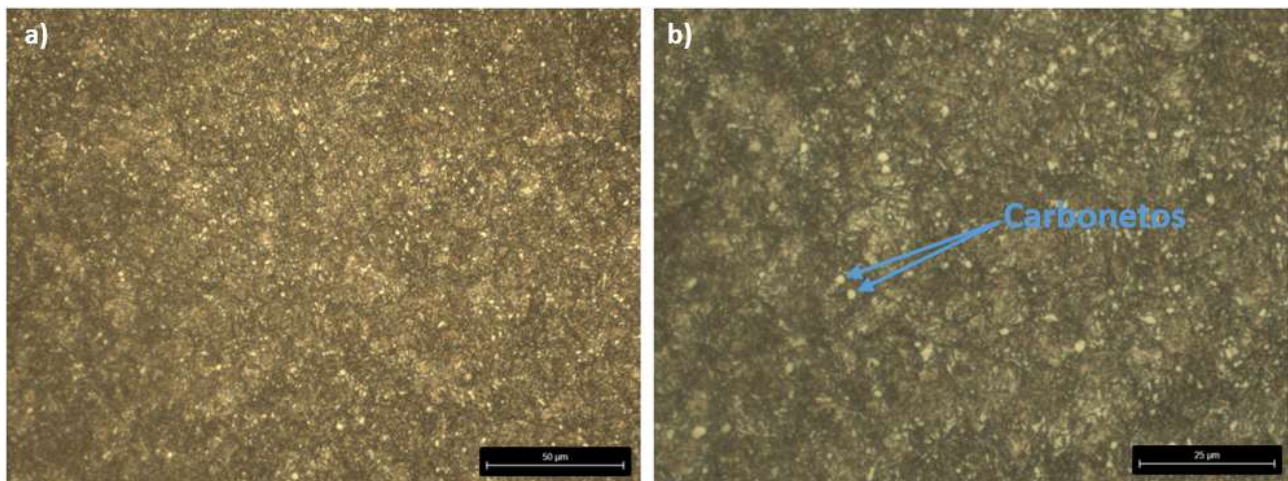


Figura 19 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1080 °C, constituída por martensite e carbonetos não dissolvidos (Amostra 2). Ataque: Kalling's.

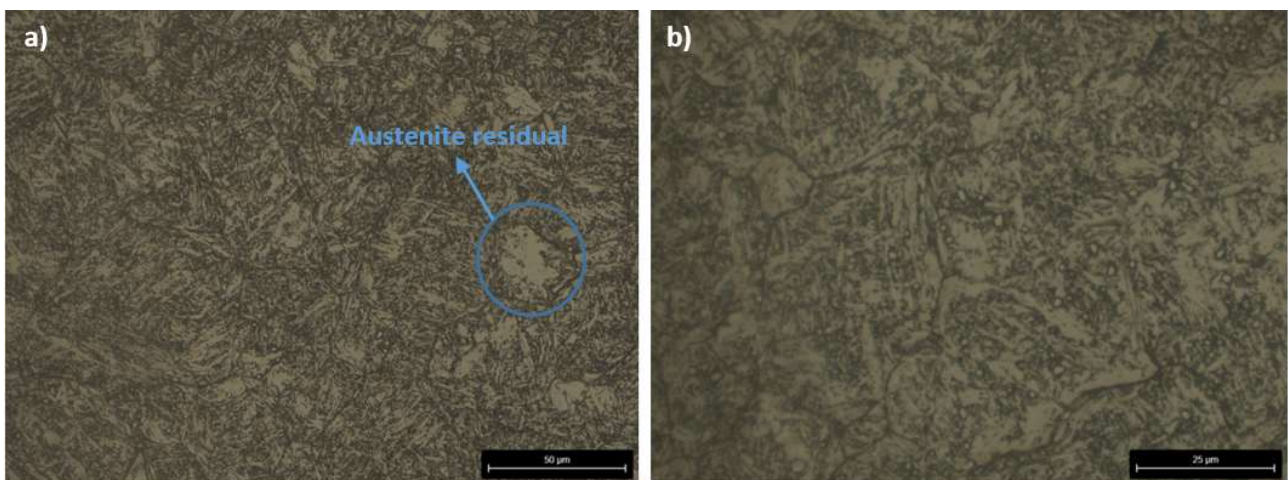


Figura 20 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1100 °C, constituída por martensite, carbonetos não dissolvidos e austenite residual (Amostra 3). Ataque: Kalling's.

4.1.2.2. Quantificação da austenite residual

A austenite residual da amostra temperada a 1080 °C foi avaliada através de difração de raios-X. Embora as amostras temperadas a 1050 e 1100 °C não tenham sido analisadas, optou-se por comparar o espectro da amostra temperada a 1080 °C (amostra 2) com a amostra temperada a 1050 °C e revenida a 200 °C (amostra 1A) e com a amostra temperada a 1100 °C e revenida a 200 °C (amostra 3A), uma vez que não existem evidências que revenidos a 200 °C causem destabilização da austenite, impedindo a sua transformação em martensite [15, 25]. Assim, prevê-se que a quantidade de austenite das amostras austenitizadas, às temperaturas de 1050 e 1100 °C, seguidas de revenido a 200 °C fosse, teoricamente, a mesma que a presente nas amostras apenas temperadas a 1050 e 1100 °C, respetivamente.

As figuras 21, 22 e 23 mostram os difratogramas resultantes da difração raio-X das amostras acima referidas. Nos três espectros é possível verificar que tanto os planos de ferrite como os da austenite aparecem difratados. A diferença entre eles é a intensidade dos raios-X difratados nos planos de austenite, em relação à intensidade de difração dos planos de ferrite. Com base nesta relação foi possível estimar a percentagem mássica de austenite em cada amostra (tabela 6).

A quantidade de austenite residual aumenta com o aumento da temperatura de austenitização, como seria expectável, atingindo um valor de, aproximadamente, 19% para a maior temperatura de austenitização. Com o aumento da temperatura de austenitização há uma maior dissolução de carbonetos, produzindo-se dois efeitos distintos na matriz martensítica. O primeiro refere-se à redução da quantidade de carbonetos e o segundo é o aumento da concentração de elementos de liga em solução sólida na austenite. Este aumento influencia a temperatura M_s e, consequentemente, a quantidade de austenite residual. Quanto maior a dissolução de carbonetos, maior é a quantidade de elementos de liga capazes de baixar M_s e, inerentemente, M_f , resultando num aumento de austenite residual [5].

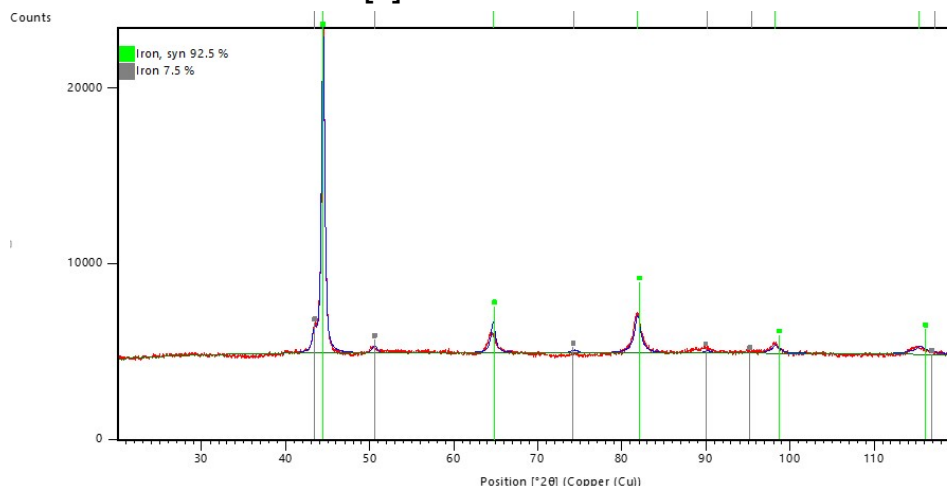


Figura 21 - Espectro de difração de raios-X da amostra temperada a 1050 °C e revenida a 200 °C (Amostra 1A).

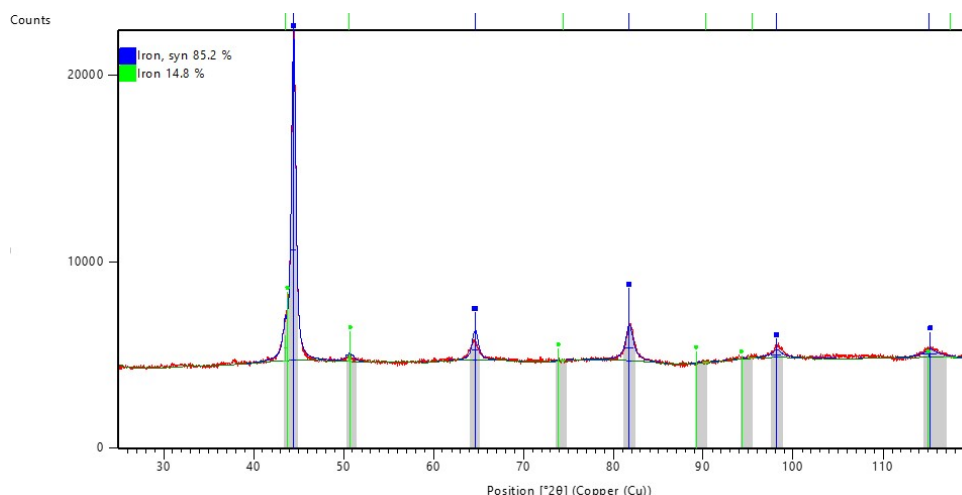


Figura 22 - Espectro de difração de raios-X da amostra temperada a 1080 °C (Amostra 2).

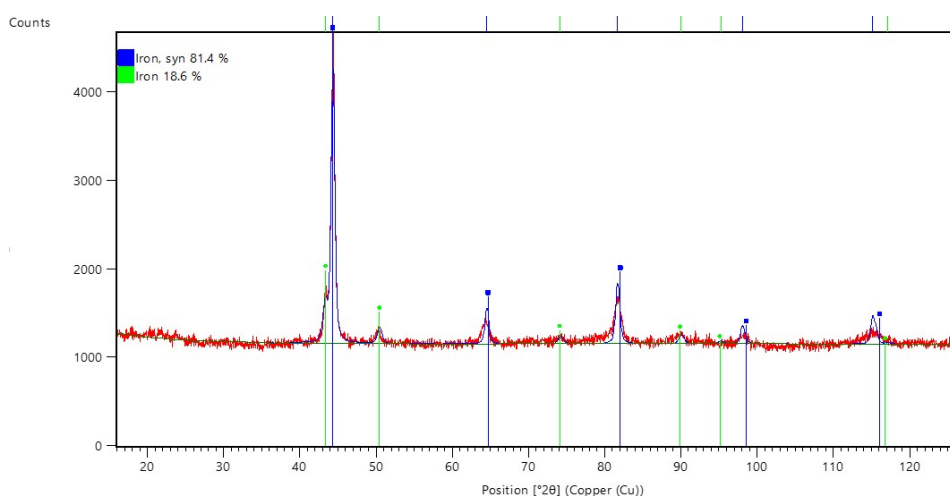


Figura 23 - Espectro de difração de raios-X da amostra temperada a 1100 °C e revenida a 200 °C (Amostra 3A).

Tabela 6- Quantidade de austenite residual presente nas amostras: 1A (temperada a 1050 °C e revenida a 200 °C); 2 (amostra temperada a 1080 °C); 3A (temperada a 1100 °C e revenida a 200 °C) (% m/m).

Amostra	1A	2	3A
Austenite (% m/m)	7,5	14,8	18,6

4.1.2.3. Quantificação do tamanho de grão austenítico

A figura 24 mostra as fronteiras de grão austenítico das amostras temperadas a 1050 (figura 24a), 1080 (figura 24b) e 1100 °C (figura 24c). A tabela 7 apresenta os valores do número de grão ASTM e os diâmetros médios medidos em cada amostra. Como se pode verificar, o número de grão ASTM diminui, ou seja, o tamanho de grão aumenta com o aumento da temperatura de austenitização, atingindo um número de grão ASTM para a temperatura de 1100 °C (amostra 3) de 8,4. Uma vez que os grãos contados para cada análise foram inferiores ao exigido pela norma ASTM E112, esta medição deve ser considerada apenas como uma tendência da variação do índice de tamanho de grão ASTM [35].

O tamanho de grão austenítico é fortemente dependente da temperatura de austenitização. Como há uma maior mobilidade atômica a temperaturas elevadas a cinética de crescimento de grão aumenta substancialmente, provocando, consequentemente, a formação de uma microestrutura mais grosseira. A dissolução de precipitados também influencia o crescimento do grão austenítico, uma vez os precipitados atuam como obstáculos ao seu crescimento [5].

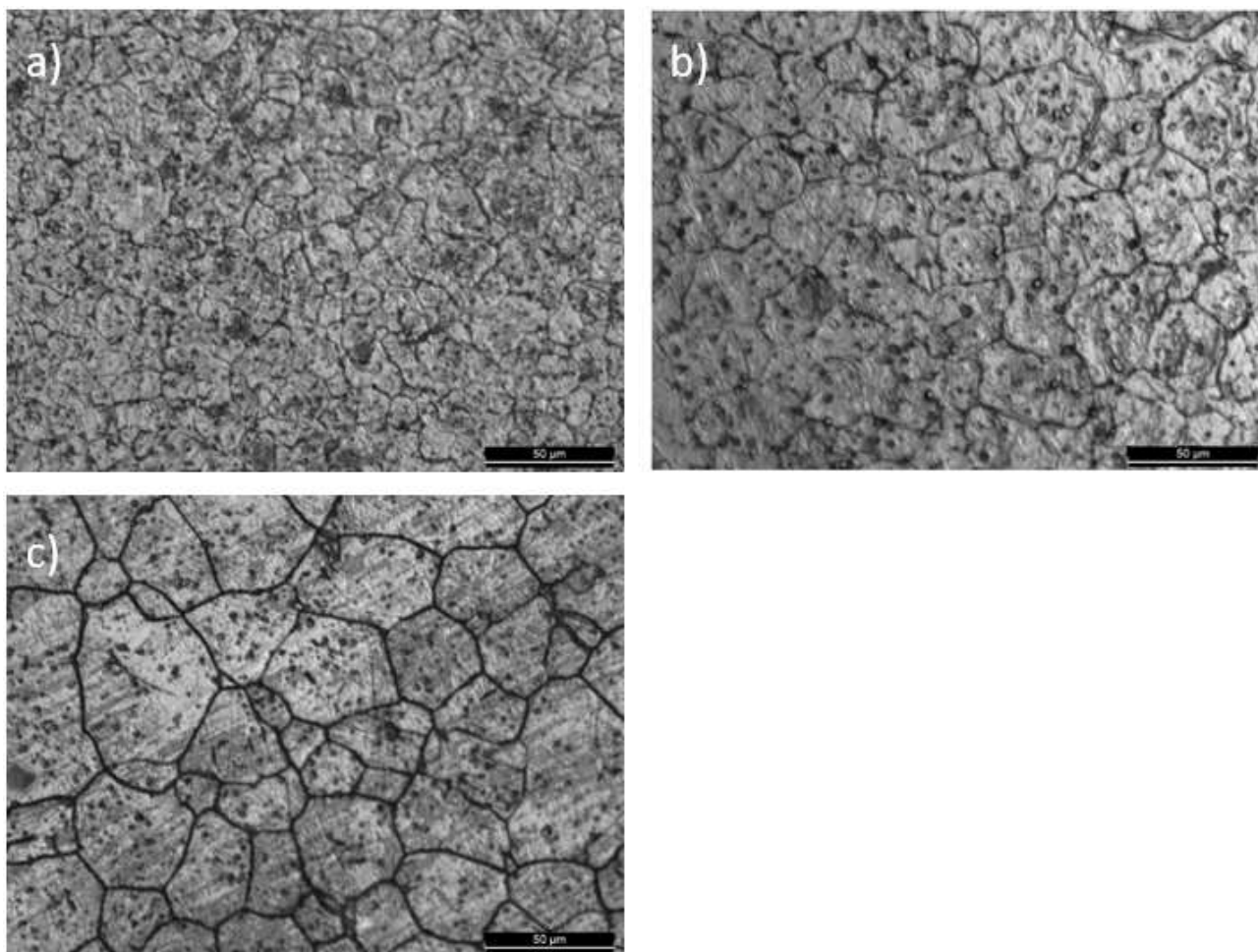


Figura 24 - Microestruturas obtidas após têmpera a 1050 (a), 1080 (b) e 1100 °C (c), com as fronteiras de grão reveladas. Ataque eletrolítico: ácido oxálico.

Tabela 7 - Número ASTM e tamanho de grão médio das amostras temperadas a 1050, 1080 e 1100 °C.

Tratamento térmico	Nº de grão ASTM	Diametro médio $\pm$ erro padrão ($\alpha=95\%$)	Nº de grãos contados
Têmpera a 1050 °C	9,3	$20,2 \pm 0,46$	623
Têmpera a 1080 °C	8,9	$23,5 \pm 0,88$	488
Têmpera a 1100 °C	8,4	$25,6 \pm 0,20$	634

4.1.2.4. Avaliação das propriedades mecânicas

Na figura 25, apresentam-se os resultados do ensaio de dureza HRC para as amostras temperadas a 1050, 1080 e 1100 °C.

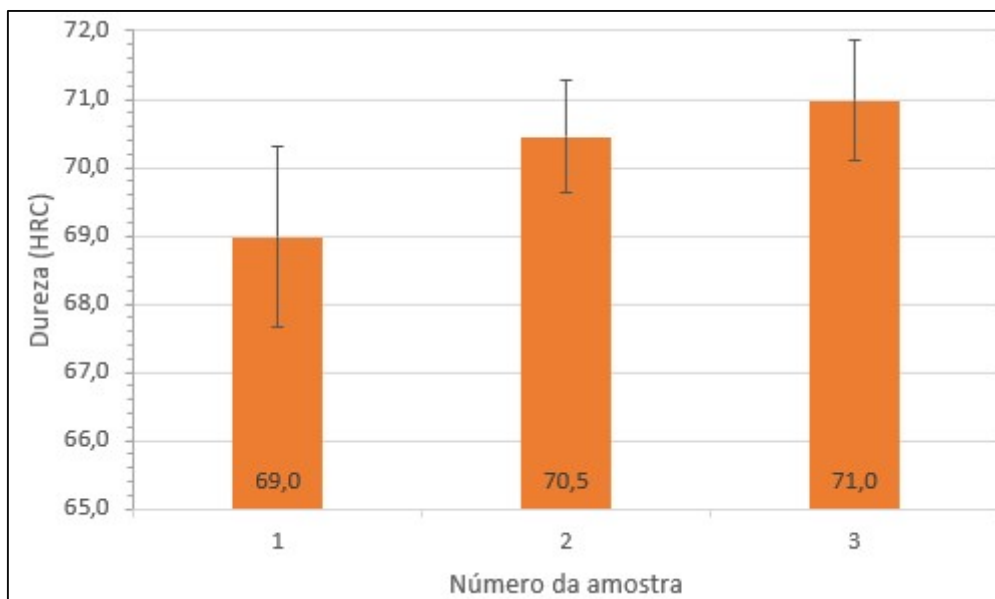


Figura 25 - Variação da dureza em função das temperaturas de austenitização: 1050 (amostra 1); 1080 (amostra 2); 1100 °C (amostra 3).

Como se pode observar, há um aumento da dureza com o aumento da temperatura de austenitização, atingindo-se um valor de 71 HRC após têmpera a 1100 °C. Analisando-se a diferença de dureza, verifica-se um aumento de dureza de 1,5 HRC entre as amostras temperadas a 1050 e 1080 °C, sendo esta variação menor entre as temperaturas de 1080 e 1100 °C.

Não foi perceptível uma diferença significativa na quantidade de precipitados entre as amostras 1 e 2, através da observação das suas microestruturas. Contudo, devido ao facto de que a quantidade de austenite residual na amostra 2 é o dobro da amostra 1, acredita-se que a razão do incremento de 1,5 HRC entre estas temperaturas se deva à maior dissolução de carbonetos de cromo que elevam tanto o cromo como o carbono dissolvidos na matriz, aumentando o grau de sobressaturação da martensite pelo carbono.

Para as temperaturas de austenitização de 1080 e 1100 °C, o aumento de dureza foi reduzido (apenas 0,5 HRC). Contudo, através da observação microestrutural é evidente uma diminuição da quantidade de carbonetos primários. Assim, seria de esperar um maior aumento de dureza, devido ao aumento de carbono e elementos de liga em solução sólida. Tal não se verificou, provavelmente, porque para 1100 °C a quantidade de elementos de liga em solução provoca um abaixamento da temperatura M_s , resultando uma fração de austenite residual mais elevada e que contraria o efeito endurecedor por solução sólida. É importante salientar que o aumento de dureza é provocado pela distorção da estrutura cristalina da martensite, enquanto a austenite possui uma microestrutura isenta de tensões e o aumento da sua quantidade na microestrutura reflete-se com uma diminuição na dureza [11].

Analisando os desvios dentro de cada condição de tratamento térmico, estes são relativamente elevados (com uma amplitude até 1,3 HRC). Esta dispersão de resultados é característica da microestrutura martensítica não revenida.

4.1.3. Tratamento térmico de revenido

A variável estudada foi a temperatura de revenido que tem influência direta na microestrutura e, consequentemente, nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis martensíticos. As principais variáveis suscetíveis a modificações e que foram analisadas são a quantidade de austenite residual e o tipo e quantidade de precipitados formados durante o tratamento. Estas variáveis são discutidas de seguida.

4.1.3.1. Análise da microestrutura

Nas figuras 26 a 30 são apresentadas as microestruturas obtidas após duplo revenido a 200 °C e duplo revenido a 540 °C, das amostras sujeitas previamente a temperas a 1050, 1080 e 1100 °C. Pode-se observar, martensite revenida e carbonetos precipitados. Em relação aos precipitados estes estão presentes para as duas temperaturas, estando em maior quantidade para revenidos a 540 °C, após endurecimento secundário. A microestrutura da martensite revenida consiste em precipitados de carboneto de cromo e ferro distribuídos na matriz martensítica. Dependendo da temperatura a que se realiza o revenido, os precipitados adotam morfologias distintas. Como o Tyrax ESR é um aço de médio teor em carbono, para temperaturas de revenido entre 100 e 200 °C ocorre a formação de precipitados submicrométricos, denominados carbonetos *epsilon* (Fe_{2-3}C). Estes precipitados precedem a formação de cementite (Fe_3C). Assim, para revenidos a 200 °C prevê-se uma coexistência de carbonetos *epsilon* e carbonetos de cementite na matriz martensítica. A esta temperatura estes carbonetos aparecem sob a forma de haste nas lamelas da martensite [11].

O aço em estudo apresenta o pico do endurecimento secundário em torno da temperatura de 525 °C (figura 9) com algumas variações dependo da temperatura de austenitização. Assim, para temperaturas de revenido a 540 °C é expectável uma microestrutura revenida e carbonetos secundários. Carbonetos estes do tipo M_7C_3 , e $\text{Mo}_2(\text{C},\text{N})$. A esta temperatura os precipitados deixam de ter forma em haste, passando a adotar uma morfologia esférica.

Pode-se observar também que as amostras temperadas a 1100 °C (amostras 3A e 3B) apresentam uma microestrutura mais grosseira comparativamente com as restantes amostras sujeitas a temperaturas de austenitização mais baixas.

Relativamente à observação de austenite residual, é possível identificá-la nas amostras revenidas a 200 °C, especialmente na amostra temperada a 1100 °C. Para as amostras revenidas a 540 °C, para qualquer temperatura de austenitização ensaiada, não existem evidências de austenite residual, resultando em microestruturas mais uniformes.

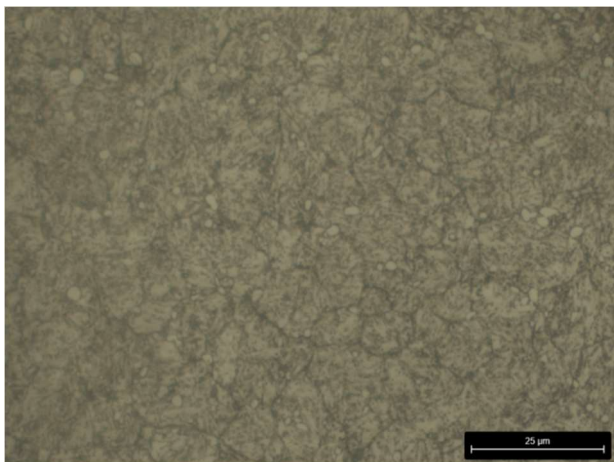


Figura 26 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1050 °C e duplo revenido a 200 °C, constituída por martensite revenida (Amostra 1A). Ataque: Kalling's.



Figura 27 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1050 °C e duplo revenido a 540 °C, constituída por martensite revenida e carbonetos secundários (Amostra 1B). Ataque: Kalling's.

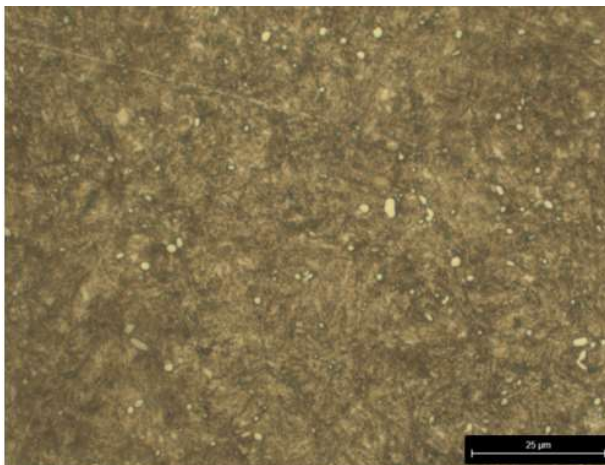


Figura 28 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1080 °C e duplo revenido a 540 °C, constituída por martensite revenida e carbonetos secundários (Amostra 2B). Ataque: Kalling's.

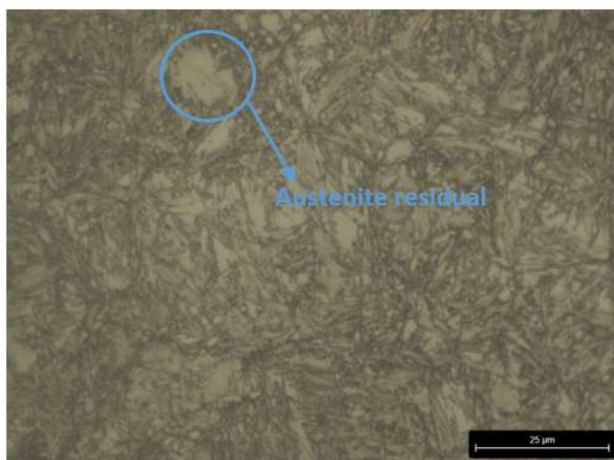


Figura 29 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1100 °C e duplo revenido a 200 °C, constituída por martensite revenida e austenite residual (Amostra 3A). Ataque: Kalling's.

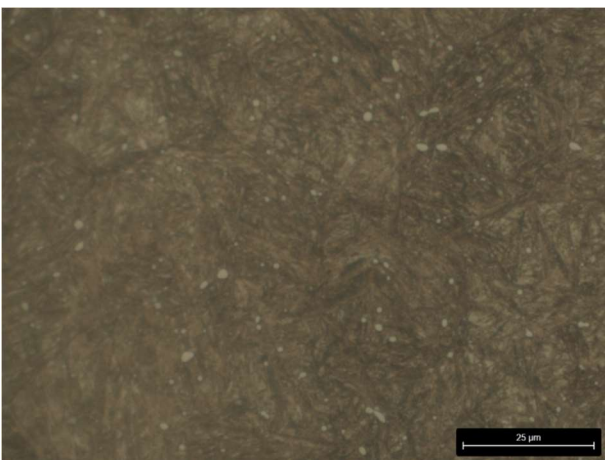


Figura 30 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1100 °C e duplo revenido a 540 °C, constituída por martensite revenida e carbonetos secundários (Amostra 3B). Ataque: Kalling's.

4.1.3.2. Quantificação da austenite residual

Na figura 31, é possível observar o difratograma da amostra temperada a 1100 °C e revenida a 540 °C, constata-se apenas que os planos de ferrite foram difratados, não havendo evidências de austenite na amostra. Este resultado vai ao encontro dos valores fornecidos pelo fabricante, o qual indica que acima de 525 °C toda a austenite é transformada (figura 9). Assim, pode-se assumir que as amostras temperadas a 1050 e 1080 °C e revenidas a 540 °C também não terão austenite residual, uma vez que, tendo em conta os resultados apresentados na secção 4.1.1.2. do presente documento, a quantidade de austenite residual aumenta com o aumento da temperatura de austenitização.

Na tabela 8, é apresentada uma estimativa da quantidade de austenite residual nas amostras temperadas a 1050 e 1100 °C seguidas de revenido a 200 °C e das amostras temperadas a 1050, 1080 e 1100 °C seguidas de revenido a 540 °C.

Durante o revenido, a austenite residual após tratamento de têmpera pode ser destabilizada e transformada, consoante a temperatura a que se realiza o tratamento. Não se prevê para o Tyrax ESR que revenidos executados a 200 °C destabilizem a austenite, uma vez que o aço é fortemente ligado. São necessários revenidos com tempos de estágio de vários anos para o aço se transformar, no caso a transformação austenítica seria do tipo bainítica [6]. As amostras temperadas a 1050 e 1100 °C seguidas de duplo revenido a 200 °C foram analisadas por difração de raios-X e apresentaram 7,5 e 18,6 %, respetivamente, em massa de austenite residual (tabela 8).

Quando o revenido é executado a temperaturas superiores ao endurecimento secundário, por exemplo 540 °C no aço em estudo, ocorre a destabilização da austenite através da precipitação de carbonetos que a empobrecem em carbono, elevando os seus pontos de transformação (M_s e M_f). A austenite apesar de menos ligada fica ainda com estabilidade suficiente para que o tempo de transformação à temperatura de revenido seja longo, assim, apenas no arrefecimento é que se transforma em martensite [6].

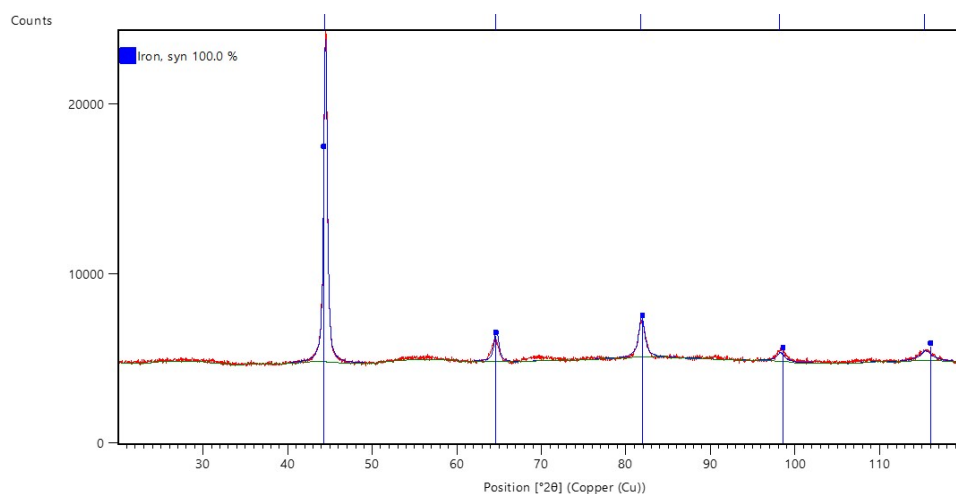


Figura 31 - Espectro de difração de raios-X da amostra temperada a 1100 °C e revenida a 540 °C (Amostra 3B).

Tabela 8 - Quantidade de austenite residual presente nas amostras: 1A (temperada a 1050 °C e revenida a 200 °C); 3A (temperada a 1100 °C e revenida a 200 °C); 1B (temperada a 1050 °C e revenida a 540 °C); 2B (temperada a 1080 °C e revenida a 540 °C); 3B (temperada a 1100 °C e revenida a 540 °C) (% m/m).

Amostra	1A	3A	1B	2B	3B
Austenite (% m/m)	7,5	18,6	0	0	0

4.1.3.3. Avaliação das propriedades mecânicas

Através das figuras 32 a 35 pode-se observar os resultados obtidos no ensaio de dureza HRC e tenacidade (Charpy) das amostras temperadas a 1050 e 1100 °C seguidas de revenido a 200 °C e das amostras temperadas a 1050, 1080 e 1100 °C seguidas de revenido a 540 °C.

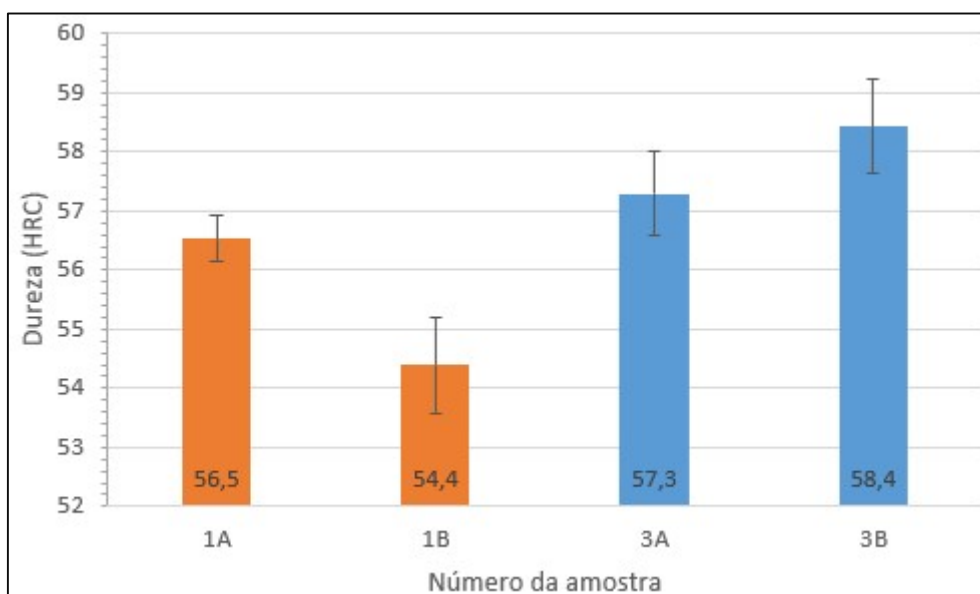


Figura 32 - Variação da dureza em função das temperaturas de austenitização e de revenido: amostra 1A (temperada a 1050 e revenida a 200 °C); amostra 1B (temperada a 1050 e revenida a 540 °C); amostra 3A (temperada a 1100 e revenida a 200 °C); amostra 3B (temperada a 1100 e revenida a 540 °C).

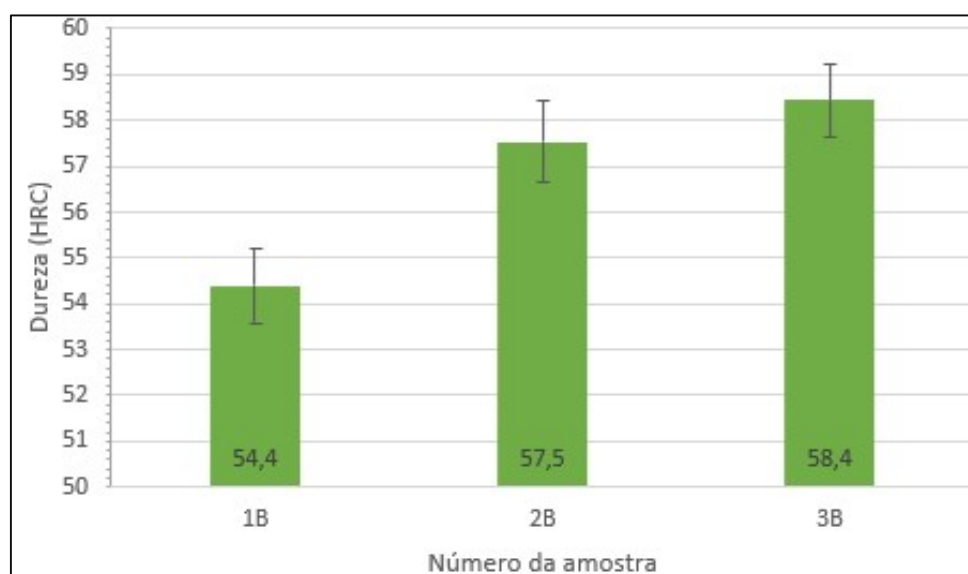


Figura 33 - Variação da dureza em função das temperaturas de austenitização para revenidos a 540 °C: 1050 (Amostra 1B); 1080 (Amostra 2B); 1100 °C (Amostra 3B).

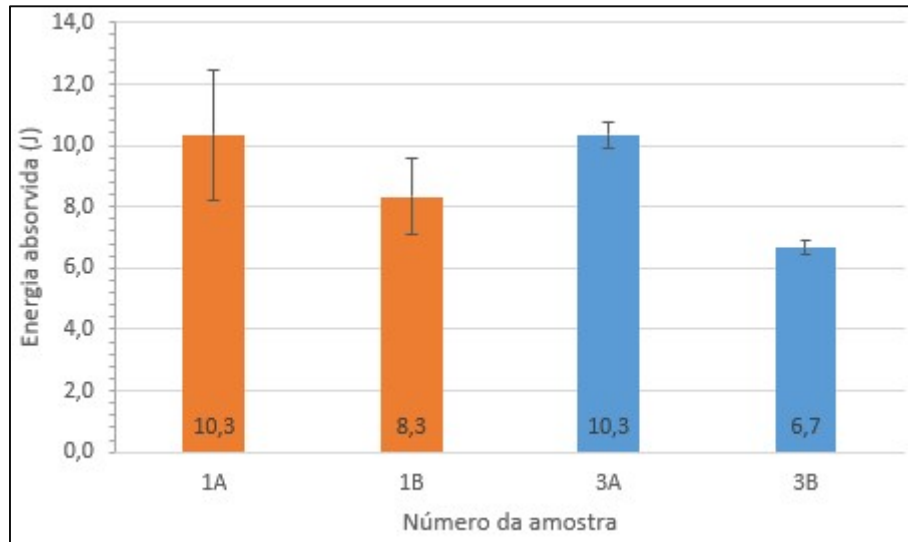


Figura 34 - Variação da tenacidade em função das temperaturas de austenitização e de revenido: amostra 1A (temperada a 1050 e revenida a 200 °C); amostra 1B (temperada a 1050 e revenida a 540 °C); amostra 3A (temperada a 1100 e revenida a 200 °C); amostra 3B (temperada a 1100 e revenida a 540 °C).

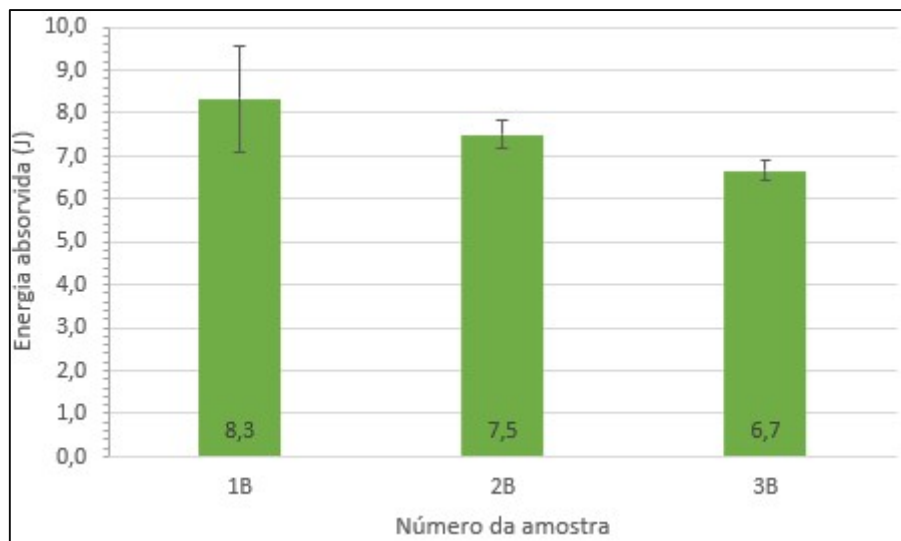


Figura 35 - Variação da tenacidade em função das temperaturas de austenitização para revenidos a 540 °C: 1050 (Amostra 1B); 1080 (Amostra 2B); 1100 °C (Amostra 3B).

Na figura 32 constata-se que as amostras revenidas (a 200 e a 540 °C) mostram a tendência de a maior dureza estar associada a maior temperatura de austenitização. O aumento da dureza em 1,1 HRC para revenidos a 540 °C da amostra austenitizada a 1100 °C, poderá dever-se à transformação completa da austenite residual em martensite (a amostra 3A contém 18,6% de austenite). Poderá dever-se, também, ao endurecimento secundário, uma vez que, para esta temperatura de austenitização, o fabricante do aço estima que o pico deste endurecimento seja 530 °C [16].

Por outro lado, para as amostras temperadas a 1050 °C, verifica-se um decréscimo da dureza para revenidos a 540 °C em 2,1 HRC. Embora a esta temperatura também se

tenha transformado toda a austenite residual (a amostra 1A contém 7,5% de austenite), esta diminuição de dureza pode dever-se ao facto de que a 1050 °C, ocorre menor solubilização dos carbonetos, levando a uma menor dissolução de elementos de liga na austenite. Isto faz com que o endurecimento secundário seja menos evidente e que ocorra para temperaturas de revenido mais baixas (segundo o fabricante o pico do endurecimento ocorre a 520 °C). Com o aumento da temperatura de revenido, após o endurecimento secundário, a dureza sofre uma queda provocada pela formação do carboneto $M_{23}C_6$ e de seu coalescimento [16]. Assim, a realização do revenido 20 °C acima deste endurecimento poderá ter sido o suficiente para a diminuição de dureza verificada.

Relativamente à figura 33, o aumento da temperatura de austenitização de 1050 para 1080 °C provocou um aumento considerável de dureza (3,1 HRC), entre a amostra 2B e 3B o incremento não foi significativo (0,9 HRC).

No que diz respeito à figura 34, as amostras temperadas a 1050 e 1100 °C e revenidas a 200 °C apresentaram a mesma energia absorvida (10,3 J). Apesar da amostra temperada a 1100 °C ter maior dureza, a elevada fração de austenite residual poderá ter provocado um acréscimo de tenacidade.

Geralmente com o aumento da temperatura de revenido é esperado um aumento na resistência ao impacto, em função da perda de resistência mecânica, no entanto, a amostra temperada a 1050 °C e revenida a 540 °C (amostra 1B) apresenta uma queda em ambas as propriedades. A amostra temperada a 1100 °C e revenida a 540 °C também registou um aumento de dureza (1,1 HRC) e, apresentou uma perda de energia ao impacto, 3,6 J, o que indica que sofreu fragilização. A causa dessa fragilização nos aços inoxidáveis martensíticos é, muitas vezes, atribuída à interação entre dois fenómenos: a segregação de impurezas, principalmente fósforo, e a precipitação de finos carbonetos complexos provenientes do endurecimento secundário, ambos ao longo das fronteiras de grão. O Tyrax ESR tem um teor de molibdénio elevado (2,3% Mo), o que faz com que ocorra a formação de carbonetos ricos em molibdénio $(MoFe)_2C$. A precipitação destes carbonetos no interior dos grãos vai empobrecer a região das fronteiras em molibdénio, proporcionando a difusão e a acumulação de fósforo nas mesmas, originando assim a fragilização [26].

Relativamente à figura 35, verifica-se uma diminuição da energia absorvida com o aumento da temperatura de austenitização. Este comportamento é concordante com o aumento de dureza verificado na figura 33, assim como com o aumento do tamanho de grão para temperaturas de austenitização maiores.

Analisando-se os desvios verifica-se que as amostras temperadas a 1100 °C tanto para o revenido a 200 °C como a 540 °C apresentam a menor dispersão de resultados, desta forma, pressupõe-se que uma maior dissolução dos precipitados tenha favorecido uma precipitação mais uniforme. Os desvios das amostras revenidas a 540 °C também foram menores, comparativamente com as amostras revenidas a 200 °C o que mostra a influência positiva da transformação da austenite residual, alcançando assim uma maior homogeneidade microestrutural.

Através da tabela 9, pode-se comparar os resultados obtidos neste trabalho com os recolhidos do fabricante do aço, após duplo revenido a 200 e 540 °C (Anexo A).

Relativamente aos valores de dureza, estes são próximos, à exceção da dureza para 1100 °C e revenido a 540 °C, existindo uma variação de 1,2 HRC.

Verifica-se, para ambos os casos, que uma maior temperatura de austenitização está associada a uma maior dureza, independentemente da temperatura a que se realiza o revenido.

Quanto aos valores de tenacidade, estes são muito diferentes. Os provetes utilizados pelo fabricante para quantificar a energia absorvida não têm entalhe, enquanto que, os provetes utilizados neste trabalho, apesar de terem as mesmas dimensões, têm entalhe em V. A resistência ao impacto medida em provetes com entalhe é significativamente menor, uma vez que, o entalhe é um concentrador de tensões, amplificando a tensão aplicada na sua extremidade, favorecendo o comportamento frágil do aço nestas condições.

Apesar destes valores não serem comparáveis, mostram uma tendência de energia absorvida ao impacto. Para a temperatura de austenitização de 1050 °C constata-se, nos valores do fabricante, um aumento da tenacidade para revenidos a 540 °C comparativamente com revenidos a 200 °C. Contudo, no presente trabalho verifica-se precisamente o contrário tanto para a temperatura de austenitização de 1050 como para temperatura de 1100 °C. Para se esclarecer este fenómeno teríamos de realizar uma análise microestrutural mais detalhada em SEM e TEM.

Tabela 9 - Comparação dos valores de dureza e tenacidade com os valores do fabricante do aço [16].

Temperatura de austenitização (°C)	Temperatura de Revenido (°C)	Fabricante		Resultados experimentais	
		Dureza (HRC)	Tenacidade (J)*	Dureza (HRC)	Tenacidade (J)**
1050	200	56,0	190	56,5	10,3
	540	55,2	240	54,4	8,3
1080	200	-	-	-	-
	540	57,8	223	57,5	7,5
1100	200	-	-	56,5	10,3
	540	59,6	-	58,4	6,7

* Valores calculados a partir de provetes sem entalhe.

** Valores calculados a partir de provetes com entalhe.

4.1.4. Tratamentos criogénico

Para além do revenido a temperaturas superiores ao endurecimento secundário, o tratamento criogénico é outra alternativa à decomposição da austenite residual. A transformação da austenite em martensite é alcançada através de um arrefecimento criogénico (-196 °C) após têmpera.

O tratamento criogénico não substitui os tratamentos térmicos de têmpera habituais, sendo mais uma etapa dos mesmos, o resultado final depende da combinação de ambos tratamentos.

As alterações a nível microestrutural são subtis, destacando-se, no entanto, a transformação completa da austenite residual em martensite e a precipitação fina de carbonetos.

4.1.4.1. Análise da Microestrutura

Nas figuras 36 a 39 são apresentadas as microestruturas das amostras obtidas com arrefecimento criogénico, amostra 1CA (têmpera criogénica a partir de 1050 °C com duplo revenido a 200 °C), 1CB (têmpera criogénica a partir de 1050 °C com duplo revenido a 540 °C), 3CA (têmpera criogénica a partir de 1100 °C com duplo revenido a 200 °C) e 3CB (têmpera criogénica a partir de 1100 °C com duplo revenido a 540 °C).

Como se pode constatar as microestruturas são idênticas às dos tratamentos térmicos convencionais, consistindo em martensite revenida com precipitados dispersos. A microestrutura mais grosseira para temperaturas de austenitização mais elevadas permanece.

À semelhança das amostras temperadas e revenidas a 540 °C, as amostras com arrefecimento criogénico apresentam uma microestrutura sem sinais de austenite residual.

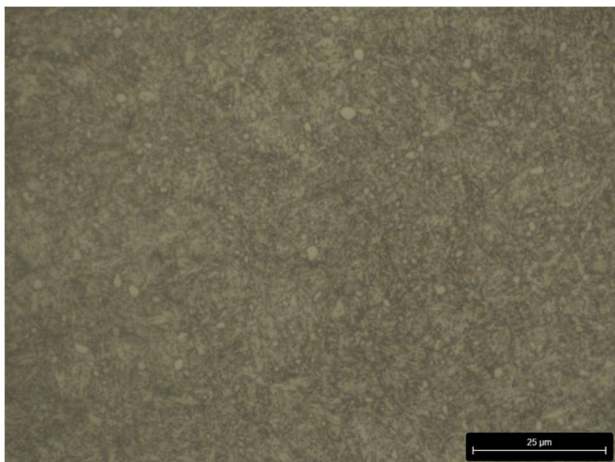


Figura 36 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1050 °C com arrefecimento a -196 °C e duplo revenido a 200 °C, constituída por martensite revenida (Amostra 1CA). Ataque: Kalling's.

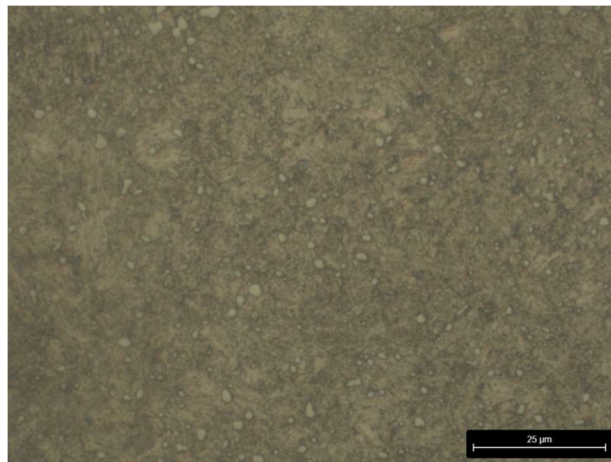


Figura 37 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1050 °C com arrefecimento a -196 °C e duplo revenido a 540 °C, constituída por martensite revenida e carbonetos secundários (Amostra 1CB). Ataque: Kalling's.

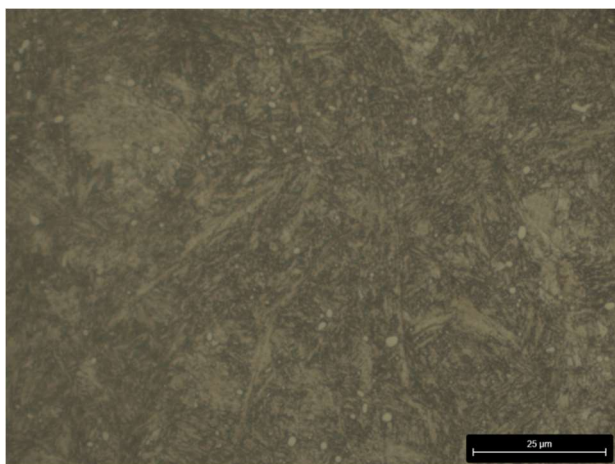


Figura 38 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1100 °C com arrefecimento a -196 °C e duplo revenido a 200 °C, constituída por martensite revenida (Amostra 3CA). Ataque: Kalling's.

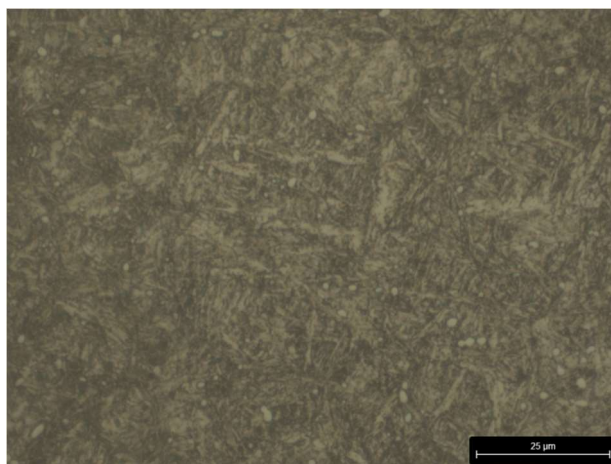


Figura 39 - Microestrutura do aço Tyrax ESR após têmpera a 1100 °C com arrefecimento a -196 °C e duplo revenido a 540 °C, constituída por martensite revenida (Amostra 3CB). Ataque: Kalling's.

4.1.4.2. Quantificação da austenite residual

A austenite residual das amostras tratadas criogenicamente e revenidas a 200 °C, 1CA (austenitizada a 1050 °C) e 3CA (austenitizada a 1100 °C) foi quantificada através de difração de raios-X, sendo os seus difratogramas apresentados nas figuras 40 e 41, respetivamente. A tabela 10 mostra a percentagem mássica de austenite das amostras tratadas com arrefecimento criogénico.

Na amostra 1CA a austenite residual não foi detetada, no entanto a amostra 3CA apresentou uma fração de 6,5 %. Apesar de Ms baixar com a elevação da temperatura de austenitização não era expectável a amostra 3CA (austenitizada a 1100 °C) conter austenite, uma vez que o tratamento criogénico foi realizado à temperatura de -197 °C.

Contudo, estágios entre a temperatura Ms e Mf estabilizam a austenite. Como o arrefecimento criogénico não é feito numa única etapa para se evitarem choques térmicos, ocorre um estágio à temperatura ambiente. Caso este estágio tenha sido longo poderá ter estabilizado a austenite residual da amostra 3CA [6].

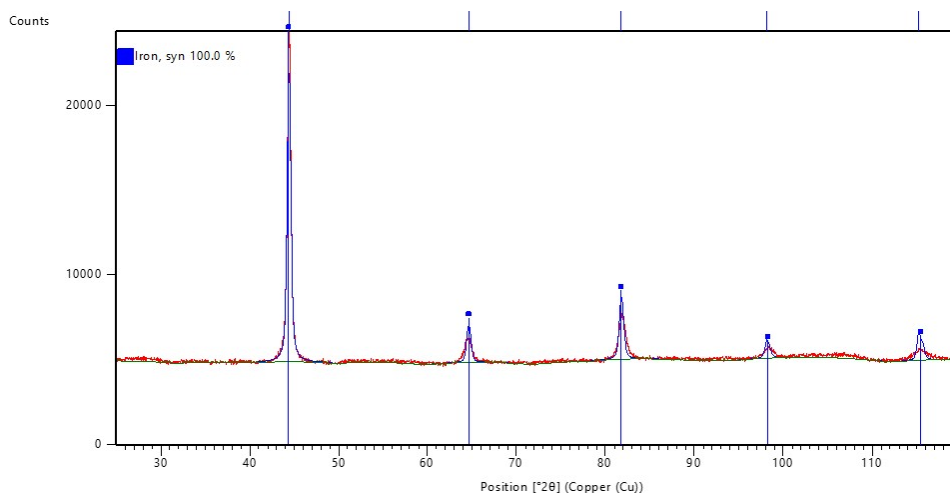


Figura 40 - Espectro de difração de raios-X da amostra temperada criogenicamente a partir de 1050 °C e revenida a 200 °C (Amostra 1CA).

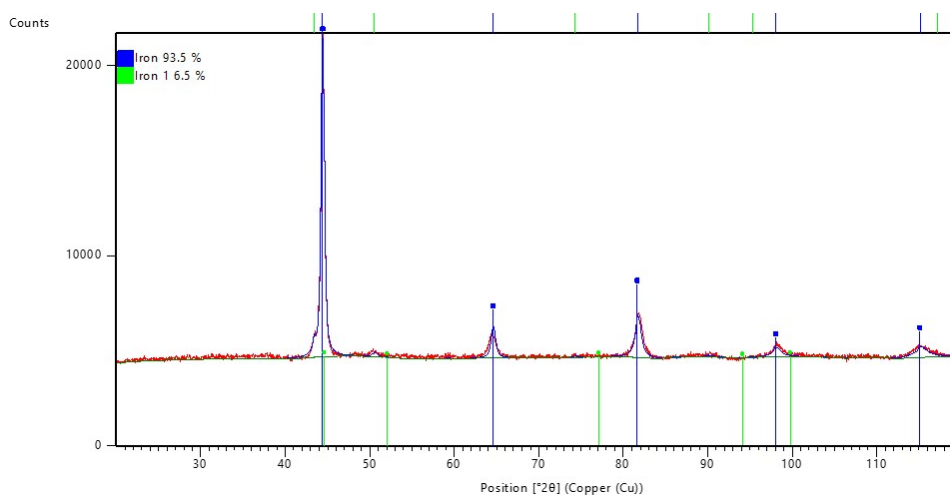


Figura 41 - Espectro de difração de raios-X da amostra temperada criogenicamente a partir de 1100 °C e revenida a 540 °C (Amostra 3CA).

Tabela 10 - Quantidade de austenite residual presente nas amostras sujeitas a tempera criogénica: 1CA (temperada a 1050 °C e revenida a 200 °C); 3CA (temperada a 1100 °C e revenida a 200 °C); 1CB (temperada a 1050 °C e revenida a 540 °C); 3CB (temperada a 1100 °C e revenida a 540 °C) (% m/m).

Amostra	1CA	3CA	1CB	3CB
Austenite (% m/m)	0	6,5	0	0

4.1.4.3. Avaliação das propriedades mecânicas

As figuras 42 e 43 mostram os resultados obtidos no ensaio de dureza HRC e tenacidade à fratura (Charpy) das amostras sujeitas a tratamento criogénico, 1CA, 3CA, 1CB e 3CB, comparados com os respetivos tratamentos térmicos convencionais (têmpera e revenido).

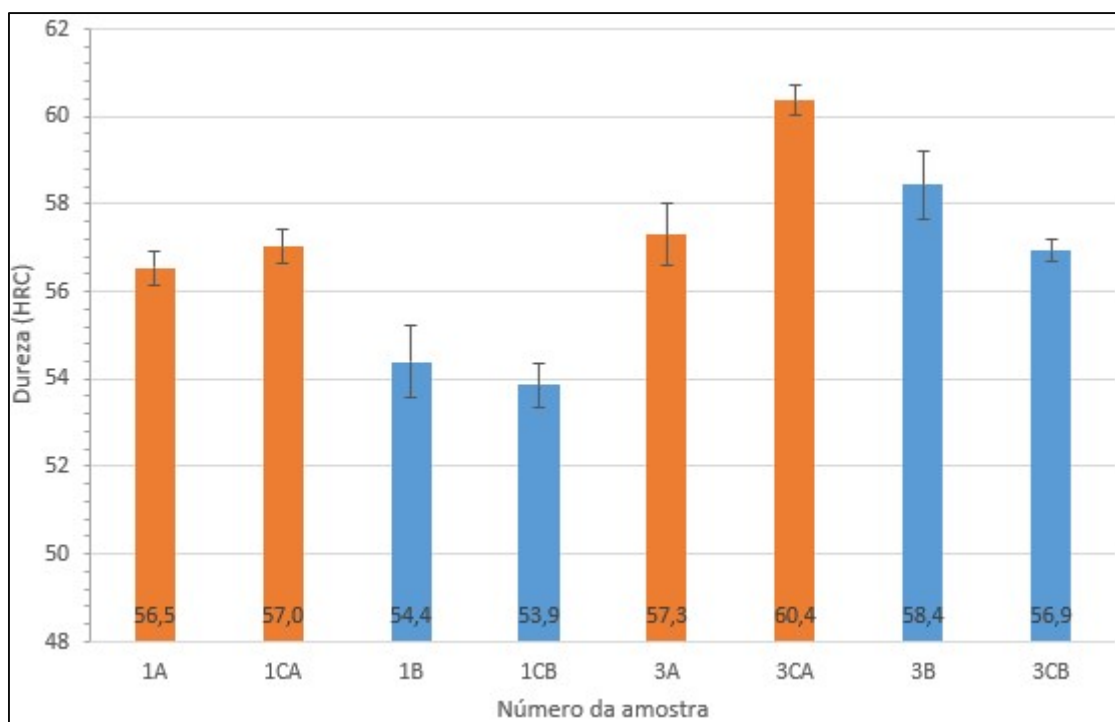


Figura 42 - Variação da dureza em função da realização ou não de tratamento criogénico: amostras 1A e 1CA (temperadas a 1050 e revenidas a 200 °C); amostras 1B e 1CB (temperadas a 1050 e revenidas a 540 °C); amostras 3A e 3CA (temperadas a 1100 e revenidas a 200 °C); amostras 3B e 3CB (temperadas a 1100 e revenidas a 540 °C);

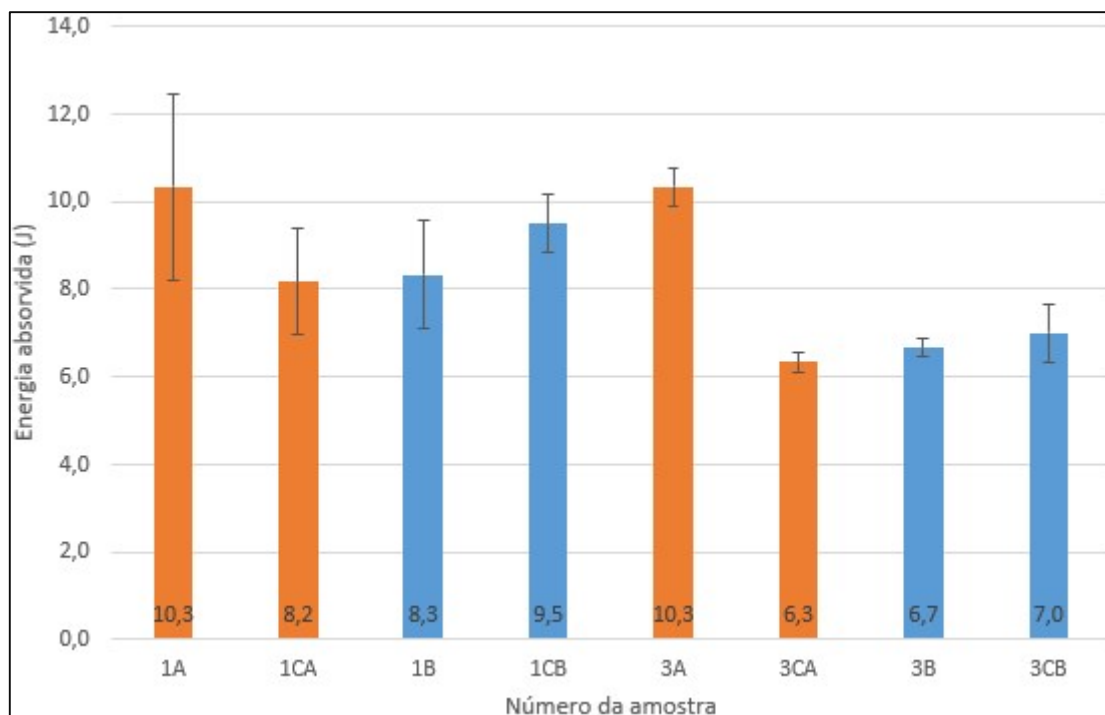


Figura 43 - Variação da tenacidade em função da realização ou não do tratamento criogénico: amostras 1A e 1CA (temperadas a 1050 e revenidas a 200 °C); amostras 1B e 1CB (temperadas a 1050 e revenidas a 540 °C); amostras 3A e 3CA (temperadas a 1100 e revenidas a 200 °C); amostras 3B e 3CB (temperadas a 1100 e revenidas a 540 °C);

Quanto à dureza, há um aumento da mesma para as amostras arrefecidas a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ e revenidas a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, comparativamente com as amostras sujeitas ao tratamento térmico homólogo sem arrefecimento criogénico. Esse aumento deve-se à transformação da austenite residual em martensite. Entre as amostras temperadas $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ e revenidas a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1A e 1CA) há um aumento de 0,5 HRC, já entre as amostras temperadas a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e revenidas a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3A e 3CA) verificou-se uma subida de 3 HRC. A amostra 3CA registou o maior valor de dureza dos ciclos térmicos executados, 60 HRC. Estes valores demonstram que quanto maior a quantidade de austenite transformada, maior é o aumento de dureza.

No que diz respeito aos tratamentos criogénicos com revenidos a $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ observa-se precisamente o oposto, ou seja, há uma diminuição de 0,5 HRC da amostra 1CB (com arrefecimento criogénico) para a 1B (sem tratamento criogénico) e um decréscimo de 1,5 HRC da amostra 3CB (com arrefecimento criogénico) comparativamente com a amostra 3B (sem arrefecimento criogénico). O aumento de dureza não era expectável, dado que as amostras 1B e 3B também não apresentam austenite residual.

A diminuição de dureza verificada poderá ter sido provocada por uma maior precipitação de carbonetos das amostras 3CA e 3CB. Estudos indicam que tratamentos criogénicos a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ para longos períodos de tempo provocam uma intensa precipitação de carbonetos η (*Eta*). Importa salientar que as amostras foram tratadas com um estágio de 3 horas a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, o qual poderá ter sido suficiente para provocar esta maior precipitação. A teoria mais provável para esta precipitação seria o facto de que os átomos de carbono a temperaturas criogénicas são deslocados para fora das posições intersticiais preferenciais, devido à contração da estrutura cristalina. Neste processo formam-se carbonetos de transição, os quais em grande número atuariam como núcleos para a formação de carbonetos η após revenido, especialmente a temperaturas elevadas, devido à maior difusidade dos elementos. Assim, a diminuição da dureza das amostras 3CA e 3CB, poderá ter sido resultado de parte do carbono da matriz ter sido utilizado para a formação de carbonetos, não conseguindo ficar alojado na rede cristalina da martensite, diminuindo a sua sobressaturação [33].

Na figura 43 pode-se analisar a variação da tenacidade em função da realização de arrefecimentos criogénicos. Verifica-se que o aumento de dureza das amostras tratadas criogenicamente e revenidas a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1CA e 3CA) levou a uma queda nos valores de tenacidade, quando comparado com as amostras sem tratamento criogénico. Mostra, assim, a influência positiva da austenite residual no aumento da tenacidade. O valor mais alto de dureza da amostra 3CA correspondeu ao valor mais baixo de energia absorvida (6,33 J).

No sentido inverso, as amostras com arrefecimento criogénico e revenidas a $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1CB e 3CB) registaram valores de tenacidade superiores às amostras sem tratamento criogénico (1B e 2B). Estes valores podem ser atribuídos à menor dureza das amostras 1CB e 3CB, assim como à menor tensão interna das amostras. Pesquisas afirmam que o tratamento criogénico tem o efeito de reduzir os níveis de tensão. A explicação deste fenómeno é sustentada precisamente na maior precipitação de carbonetos que alivia a tensão residual acumulada na martensite, ao reduzir a sua tetragonalidade [33].

4.2. Ensaio de nevoeiro salino

O aço Tyrax ESR foi concebido para poder ser utilizado em condições de corrosão, como, por exemplo, em moldes que estejam em contacto com ambientes húmidos, injeção de plásticos com retardadores de chama (aditivos corrosivos) e plásticos corrosivos como o PVC. Este último, sob a ação do calor decompõe-se libertando iões Cl^- e H^+ livres que, em presença da humidade atmosférica, dão origem a HCl (ácido clorídrico).

Neste sentido, foi necessário avaliar a resposta à corrosão do aço em estudo para os diferentes tratamentos térmicos executados. Com este ensaio pretendeu-se avaliar o efeito da temperatura de austenitização e de revenido, bem como, o arrefecimento criogénico na resistência à corrosão do aço Tyrax ESR.

Procurou-se ensaiar as amostras em ambientes corrosivos próximos ao que o Tyrax ESR poderá estar sujeito, ou seja, ambientes com soluções cloretadas, como mencionado anteriormente. Deste modo, as amostras foram sujeitas ao ensaio de nevoeiro salino com solução 5% NaCl durante 24 horas.

4.2.1. Observação macroscópica

A figura 44 mostra as imagens macroscópicas das amostras tratadas após o ensaio de corrosão acelerado em câmara de nevoeiro salino durante 24 horas.

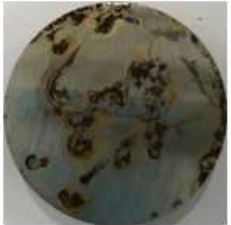
Temperatura austenitização	Revenido 200 °C	Revenido 540 °C	Arref. Criogénico + Revenido a 200 °C	Arref. Criogénico + Revenido a 540 °C
1050 °C	1A 	1B 	1CA 	1CB 
		2B 		
1080 °C				
1100 °C	3A 	3B 	3CA 	3CB 

Figura 44 - Imagens macroscópicas das amostras tratadas após exposição a nevoeiro salino durante 24 horas.

Como se pode constatar na figura 44, as amostras revenidas a 540 °C apresentam na maior parte da sua área superficial vários *pites* e produtos de corrosão, ao passo que, as amostras revenidas a 200 °C apresentam, apenas, vestígios de início de corrosão nas bordas das amostras. A amostra temperada a 1050 °C e revenida a 200 °C (amostra 1A) não apresenta sinais de corrosão.

Os resultados observados, vão ao encontro da literatura, a qual refere que, a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos está relacionada com a intensidade da precipitação de carbonetos de cromo no revenido e com a consequente diminuição de cromo na matriz, diminuindo a resistência à corrosão. O aumento da corrosão localizada nas amostras revenidas a 540 °C deve-se à maior precipitação de carbonetos de cromo, no endurecimento secundário [12].

Como a dissolução de carbonetos de cromo aumenta com a temperatura de austenitização, seria de esperar um aumento da resistência à corrosão com o aumento desta temperatura, por consequência do aumento do teor de cromo em solução sólida na matriz. Tal não foi observado para os parâmetros do ensaio, tendo mesmo a amostra 1A (austenitizada a 1050 °C) apresentado a melhor resposta à corrosão.

Segundo a norma ISO 9227:2017, um aço inoxidável tem de resistir no mínimo a 24 horas sem sinais de corrosão. No entanto, este requisito não se aplica à maioria dos aços inoxidáveis martensíticos, dado que a composição química destes aços é ajustada para otimizar a resistência mecânica e a dureza [37].

Contudo, a amostra 1A não apresentou sinais de corrosão após 24 horas. Isto indica que o Tyrax ESR para revenidos a 200 °C apresenta uma excelente resposta à corrosão por picada em ambientes cloretados.

O cromo e o molibdénio são os elementos mais importantes dos aços inoxidáveis em termos de resistência à corrosão, pelo que quanto maior a quantidade destes elementos, mais agressivas têm de ser as condições de ensaio para iniciar a corrosão por picada.

A resistência à corrosão por picada, esperada para os aços inoxidáveis, é dada pelo denominado *PRE-value* [38]:

$$PREvalue = \%Cr + 3,3 \times \%Mo$$

Embora o Tyrax seja um aço com baixo teor de cromo, a sua resistência à corrosão em ambientes cloretados é potenciada pelos 2,3 %Mo da sua composição química.

Com o intuito de avaliar o efeito do tratamento criogénico na resistência à corrosão, removeram-se os produtos de corrosão das superfícies das amostras sujeitas a revenidos a 540 °, com e sem arrefecimento criogénico, amostras 1B, 1CB, 3CA e 3CB (figura 45).

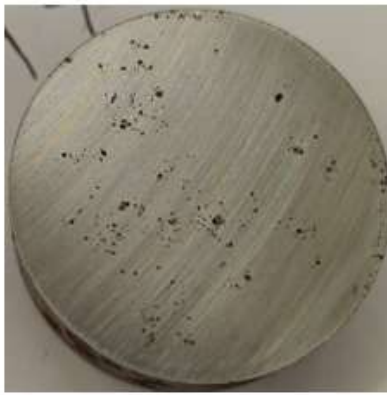
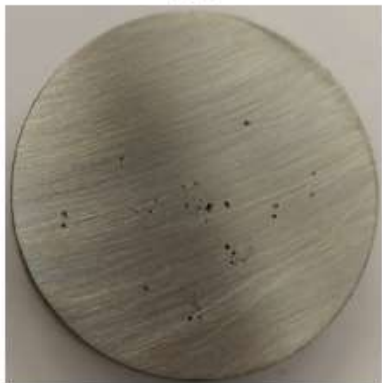
Temperatura austenitização	Revenido a 540 °C	
	Sem arrefecimento criogénico	Com arrefecimento criogénico
1050 °C	1B 	1CB 
1100 °C	3B 	3CB 

Figura 45 - Imagens da superfície das amostras revenidas a 540 °C, com e sem arrefecimento criogénico, após remoção dos produtos corrosivos.

Com a remoção dos produtos corrosivos é mais fácil visualizar os pites de corrosão (pontos negros).

As amostras com arrefecimento criogénico apresentam maior quantidade de pites relativamente às tratadas apenas com têmpera e revenido. O maior número de pites nas amostras 1CB e 3CB sugere que o arrefecimento criogénico não melhorou as propriedades corrosivas do material. O mesmo foi verificado entre as amostras 1A e 1CA, enquanto a amostra 1A não apresentou corrosão, na amostra 1CA é possível observar óxido de ferro nas bordas da amostra.

5. Capítulo V - Conclusões e propostas para trabalhos futuro

A partir dos resultados obtidos chegou-se às seguintes conclusões:

Em relação ao efeito da temperatura de austenitização:

- Com o aumento da temperatura de austenitização observou-se uma diminuição do número de grão ASTM;
- O aço austenitizado 1100 °C apresentou maior dureza. Isto deve-se ao predomínio do efeito da dissolução de carbonetos e ao respetivo aumento da sobressaturação da martensite, em relação à diminuição de dureza provocada pelo aumento da fração de austenite residual verificado com o aumento da temperatura. No entanto, entre a temperatura de 1080 e 1100 °C a diferença de dureza foi reduzida o que indica que para temperaturas de têmpera superiores a 1100 °C a fração de austenite residual poderá ser suficientemente elevada para resultar numa diminuição da dureza.

Em relação ao efeito da temperatura de revenido:

- Constatou-se para as duas temperaturas de revenido (200 e 540 °C), a tendência do aço austenitizado a 1100 °C apresentar maior dureza comparativamente com os austenitizados a menor temperatura. Ou seja, a temperatura de austenitização é uma variável importante;
- O revenido a 540 °C promoveu a destabilização e a transformação total da austenite residual para todas as temperaturas de austenitização;
- Com o aumento da temperatura de revenido verificou-se um aumento de dureza para a temperatura de austenitização de 1100 °C, o que poderá indicar que o endurecimento secundário ocorre próximo da temperatura de revenido de 540 °C. No sentido inverso, a dureza diminuiu para a temperatura de austenitização de 1050 °C, o que indicia que uma menor dissolução de carbonetos faz com que o endurecimento secundário não seja tão evidente e que ocorra para temperaturas de revenido mais baixas;
- Os revenidos realizados a 540 °C causaram fragilização do aço, a qual provocou uma perda acentuada de tenacidade.

Em relação ao efeito do tratamento criogénico:

- Verificou-se um aumento da dureza para o aço Tyrax ESR arrefecido criogenicamente e revenido a 200 °C. Esse aumento deve-se à transformação da austenite residual em martensite;
- Foi possível constatar que o aumento da dureza para revenidos a 200 °C, provocou uma queda nos valores de tenacidade quando comparados com os valores de tenacidade do aço sem tratamento criogénico;
- Em relação aos tratamentos criogénicos com revenidos a 540 °C observa-se uma diminuição da dureza relativamente aos tratamentos homólogos

sem arrefecimento criogénico. Esta diminuição da dureza poderá ter sido provocada pela fina precipitação de carbonetos η (*Eta*) após revenido, característica dos tratamentos criogénicos. Assim, o carbono da matriz poderá ter precipitado na forma de carbonetos, não conseguindo ficar alojado na rede cristalina da martensite, diminuindo a sua sobressaturação e dureza.

Em relação ao ensaio de nevoeiro salino:

- Verificou-se um aumento da corrosão localizada para os revenidos a 540 °C, devido à maior precipitação de carbonetos de crómio, no endurecimento secundário.

Este trabalho foi uma primeira abordagem ao estudo das propriedades mecânicas e da resistência à corrosão do aço Tyrax ESR, sendo de interesse o desenvolvimento de estudos complementares ao mesmo.

Sugere-se, entre outras, as seguintes ações:

- Estudar a influência da dissolução dos precipitados após austenitização, correlacionando-a com as propriedades mecânicas;
- Estudar um maior número de temperaturas de revenido (350; 570 °C);
- Estudo mais detalhado dos carbonetos após revenido e arrefecimento criogénico recorrendo a SEM e TEM;
- Avaliar a resistência ao desgaste do aço.

Referências bibliográficas

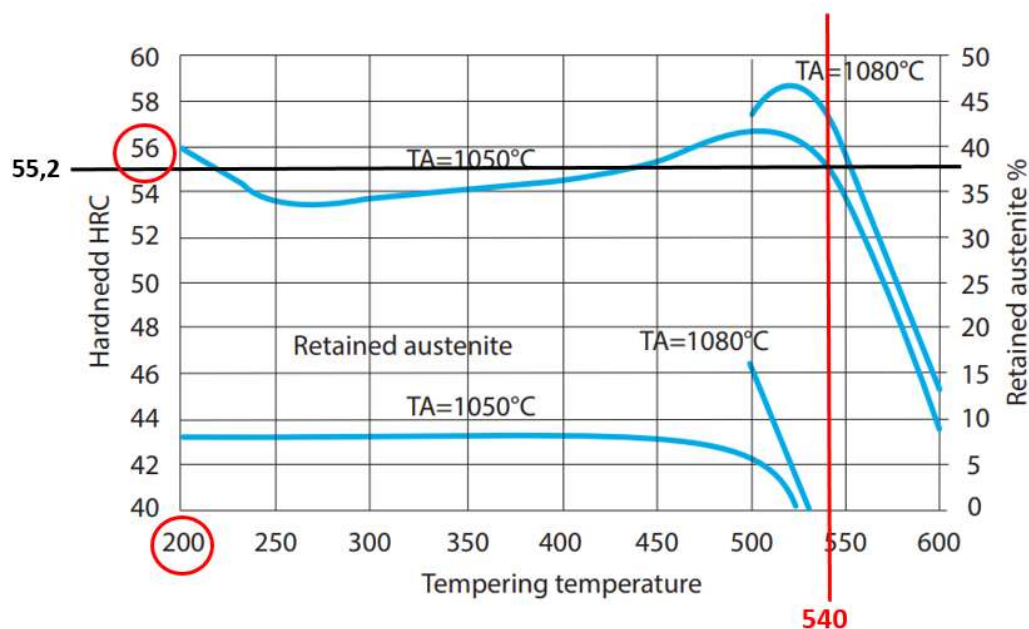
1. Gehricke, B. and I. Schruoff. *Trends in plastic mould steel applications*. in *Tool Steels in the Next Century: 5th International Conference on Tooling*. 1999. Montanuniversität Leoben Leoben.
2. Ramada Aços. *Novo aço Uddeholm TYRAX ESR*. 2019. [Acedido em 22 de Abril de 2021]; Available from: <https://www.ramada.pt/pt/media/noticias/uddeholm-tyrax-esr.html>.
3. Sammt, K., et al. *Development trends of corrosion resistant plastic mould steels*. in *Proc. 6th Int. Conf. Tooling, Karlstad*. 2002.
4. Callister, W.D. and D.G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*. Vol. 9. 2018: Wiley New York.
5. Collins, S., et al., *Volume 4D, Heat Treating of Irons and Steels*, J. Dosset and GE Totten, 2014: p. 451-460.
6. Roberts, G.A., R. Kennedy, and G. Krauss, *Tool steels*. 1998: ASM international.
7. Uddeholm AB, *Plastic Moulding*. 2017.
8. Serna-Giraldo, C.A., *Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização*. 2006, Universidade de São Paulo.
9. Chiaverini, V., *Aços e ferros fundidos*. 1977: Abm.
10. Peckner, D., I.M. Bernstein, and D. Peckner, *Handbook of stainless steels*. 1977: McGraw-Hill New York.
11. Smith, W.F., *Structure and properties of engineering alloys*. McGraw-Hill Book Co., xiv+ 512, 23 x 16 cm, illustrated(16. 95), 1981.
12. Pinedo, C.E., *Tratamento térmico e superficial do aço inoxidável martensítico AISI 420 destinado a moldes para injeção de polímeros parte I: tratamento térmico*. 2º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizas-ABM, 2004. 21: p. 261-291.
13. Colpaert, H. and A.L.V. da Costa, *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*. 2008: Editora Blucher.
14. Lovejoy, P.T., *Structure and constitution of wrought martensitic stainless steels*. Handbook of Stainless Steels, McGraw-Hill, New York, 1977: p. 800.
15. Davis, J.R., *Stainless steels*. 1994: ASM international.
16. Uddeholm AB, *TYRAX ESR*. 2019.
17. Lippold, J.C. and D.J. Kotecki, *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*. 2005.
18. Perko, J., C. Redl, and H. Leitner, *Influence of heat treatment on the microstructure and toughness of Böhler M333 ISOPLAST steel*. La metallurgia italiana, 2009.
19. Schneider, R., et al. *Heat treatment and properties of nitrogen alloyed martensitic corrosion resistant steels*. in *Transactions of Materials and Heat Treatment: Proceedings of the 14th IFHTSE Congress*. 2004.
20. Uddeholm AB, *STAVAX ESR*. 2013.
21. Mittemeijer, E., *Steel Heat treating Fundamentals and Processes*. ASM Handbook A, 2013. 4: p. 2013.
22. Janovec, J., M. Svoboda, and J. Blach, *Evolution of secondary phases during quenching and tempering 12% Cr steel*. Materials Science and Engineering: A, 1998. 249(1-2): p. 184-189.

23. Krauss, G., *Steels: heat treatment and processing principles*. ASM International, 1990, 1990: p. 497.
24. Lim, L., et al., *Tempering of AISI 403 stainless steel*. Materials Science and Engineering: A, 1993. **171**(1-2): p. 13-19.
25. Uddeholm AB, *Heat treatment of Uddeholm tool steels*. 2017.
26. Iwabuchi, Y. *Intergranular embrittlement of 13 Cr-4 Ni steels on slow cooling from tempering*. in *Thirty-Eighth Japan Congress on Materials Research*. 1994.
27. Revie, R.W., *Uhlig's corrosion handbook*. Vol. 51. 2011: John Wiley & Sons.
28. Kumar, S., et al., *Effect of deep cryogenic treatment on the mechanical properties of AISI D3 tool steel*. International Journal of Materials Engineering Innovation, 2019. **10**(2): p. 98-113.
29. Higgins, R.A. and R. a Higgins, *Engineering metallurgy*. 1983: Hodder and Stoughton.
30. Vimal, A.J., et al., *Deep cryogenic treatment improves wear resistance of En 31 steel*. Materials and manufacturing Processes, 2008. **23**(4): p. 369-376.
31. Mielczarski, R.G., *Estudo do comportamento tribológico e em tribocorrosão do aço inoxidável martensítico DIN 1.4110*. 2015.
32. Han, L.-L., C.-M. Lin, and Y.-S. Shih, *Corrosion resistance of ASSAB Stavax ESR stainless steel by heat and cold treatment*. Materials Transactions, 2013. **54**(5): p. 833-838.
33. Huang, J., et al., *Microstructure of cryogenic treated M2 tool steel*. Materials Science and Engineering: A, 2003. **339**(1-2): p. 241-244.
34. Instituto Português da Qualidade, *Materiais metálicos : ensaio de choque em provete entalhado Charpy : NP EN ISO 148-1*. 2015, IPQ: Caparica.
35. ASTM International, *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size: ASTM E112-13*. 2013, ASTM: West Conshohocken, PA.
36. Instituto Português da Qualidade, *Materiais metálicos : ensaio de dureza Rockwell : NP EN ISO 6508-1*. 2011, IPQ: Caparica.
37. Instituto Português da Qualidade, *Ensaaios de corrosão em atmosferas artificiais : ensaios de nevoeiro salino (ISO 9227: 2017) : NP EN ISO 9227*. 2020, IPQ: Caparica.
38. International Stainless Steel Forum, *The salt spray test and its use in ranking stainless steels - The test and its limits*. 2008.

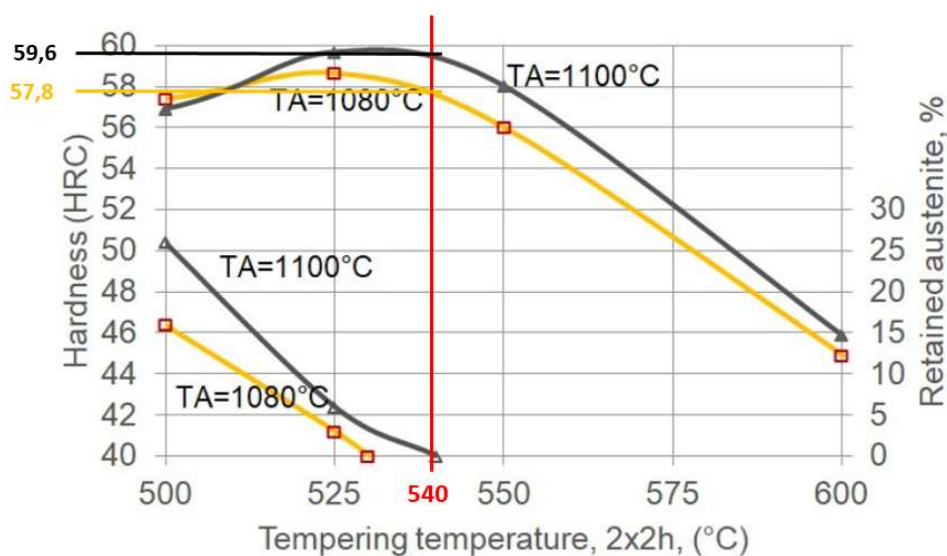
Anexos

Anexo A - Valores de referência de dureza e energia absorvida do aço Tyrax ESR para temperaturas de austenitização de 1050, 1080 e 1100 °C [16].

A.1 - Curva de revenido para a temperatura de austenitização de 1050 °C.



A.2 - Curvas de revenidos para a temperaturas de austenitização de 1080 e 1100 °C.



A.3 - Valores de energia absorvida para as temperaturas de austenitização de 1050 e 1080 °C.

