

TRATAMENTO TÉRMICO E SUPERFICIAL DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420 DESTINADO A MOLDES PARA INJEÇÃO DE POLÍMEROS PARTE I – TRATAMENTO TÉRMICO¹

Carlos Eduardo Pinedo²

O aço inoxidável martensítico tipo AISI 420 é amplamente utilizado na fabricação de moldes para injeção de polímeros e moldagem de vidro. Este aço tem características metalúrgicas particulares de sua família que permitem unir elevada dureza com resistência à corrosão. Sua composição química base Fe-0,4%C-13,5%Cr, com adições de Mo e ou V, permite obter uma estrutura austenítica no aquecimento e martensítica na têmpera. A presença de cromo e molibdênio ou vanádio é responsável pela resposta no revenimento. Em temperaturas de revenimento próximas de 500°C este aço sofre endurecimento secundário pela precipitação carbonetos de elementos de liga. A dureza atingida para este aço situa-se na faixa de 48 – 52 HRC. Sua resistência à corrosão depende do ciclo de tratamento térmico utilizado, principalmente na combinação entre as temperaturas de austenitização e revenimento.

Palavras-chave: aço inoxidável martensítico, AISI 420, tratamento térmico, corrosão.

¹ 2º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes - ABM, 21 a 23 de Setembro, São Paulo/SP.

² Membro da ABM. Engenheiro Metalurgista. Mestre em Engenharia Metalúrgica e Doutor em Ciências. Diretor Técnico da Heat Tech - Tecnologia em Tratamento Térmico e Engenharia de Superfície.

1. INTRODUÇÃO

A introdução de elementos de liga ao sistema binário Fe-C causa modificações nas características de transformações de fase como, por exemplo: expansão/contração do campo de estabilidade da austenita e da ferrita, aumento/diminuição da temperatura M_S/M_F , deslocamento das curvas de transformação sob resfriamento contínuo, formação de novas fases/intermetálicos, etc. [1]. O conhecimento destas modificações é importante para o entendimento da microestrutura de aços ligados, de suas características de tratamento térmico e da relação entre a microestrutura e suas propriedades.

Quando se adiciona cromo ao sistema Fe-C ocorre a diminuição da extensão do campo monofásico de estabilidade da austenita [1,2] e a formação de carbonetos complexos de elemento de liga. De acordo com Kuo [3] no sistema Fe-C-Cr podem ser formados carbonetos complexos ligados ao cromo. O cromo pode ser dissolvido na cementita formando o carboneto $(Fe,Cr)_3C$ ou M_3C ou formar mais dois tipos de carbonetos de cromo com novas estequiometrias, dissolvendo ferro simultaneamente, como: $(Cr,Fe)_{23}C_6$ e $(Cr,Fe)_7C_3$, ou $M_{23}C_6$ e M_7C_3 , onde $M = Cr, Fe$ ou outro elemento de liga formador de carboneto presente na composição da liga em menor concentração.

O aço inoxidável martensítico tipo AISI 420 é amplamente utilizado em aplicações de cutelaria, moldes para injeção de polímeros e componentes mecânicos que combinem elevada resistência mecânica e resistência à corrosão. Este aço é fornecido no estado recozido, com dureza máxima de 200 HB [4,5], a partir do qual são confeccionados diferentes tipos ferramentas. Após a usinagem inicial, as ferramentas são submetidas aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento para se condicionar a dureza ao nível especificado em cada aplicação, seguido da usinagem final.

A Tabela 1 mostra a composição química nominal do aço inoxidável martensítico Tipo AISI 420, desenvolvido especificamente para o setor de fabricação de moldes para injeção de polímeros [4], em comparação com a composição regular. Os principais elementos de liga deste aço são o cromo e o vanádio. O cromo é o elemento que garante a formação do filme passivo ao aço. Juntos cromo e vanádio são elementos que permitem uma melhor resposta ao tratamento térmico de têmpera e revenimento, intensificando o fenômeno de endurecimento secundário [6].

Tabela 1 – Composição química nominal aço Tipo AISI 420, % em massa.

Elemento	C	Si	Cr	Mo	V
Tipo VP 420 [4]	0,40	0,80	13,5	-----	0,25
Tipo AISI 420 Regular [5]	0,15 mín.	1,00 máx.	12,0 - 14,0	0,60 máx. (opcional)	-----

A Figura 1 apresenta o diagrama pseudobinário do sistema Fe-C-Cr para a composição fixa de 13,0% de cromo [7]. As principais transformações de fase que ocorrem na composição base Fe-0,4%C-13%Cr, podem ser observadas pela linha tracejada marcada no diagrama para o teor de 0,4% em massa de carbono. No aço AISI 420 a solidificação se inicia pela formação de ferrita. No estado sólido, a característica mais importante é a presença do campo monofásico de estabilidade da austenita, bifásico de austenita/carboneto $M_{23}C_6$ e trifásico de austenita/ $M_{23}C_6$ / M_7C_3 , em uma ampla faixa de temperatura, que permite a têmpera do aço. Na temperatura ambiente, a microestrutura é composta de uma matriz ferrítica com carbonetos tipo $M_{23}C_6$. É importante salientar que apesar do diagrama pseudobinário informar os campos de estabilidade de fases e os pontos de transformações, não é possível obter a fração das fases em equilíbrio ou sua composição, sendo para isto necessária a utilização de seções isotérmicas [8].

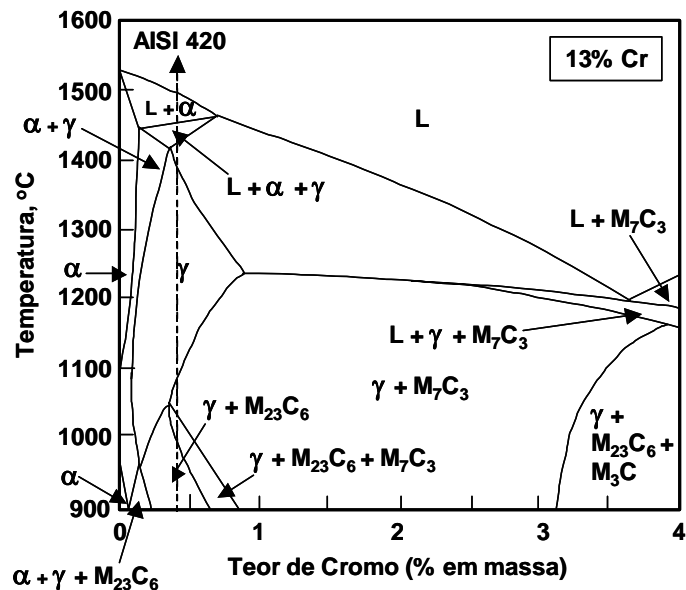


Figura 1 – Diagrama pseudobinário do sistema Fe-C-Cr [7].

O tratamento de revenimento deve ser realizado imediatamente após a têmpera, sendo projetado para adequar o nível de dureza e tenacidade às condições exigidas no projeto. Considerando temperaturas de revenimento utilizadas na prática industrial este processo não necessita obrigatoriamente ser realizado a vácuo, mas o controle da atmosfera do forno é obrigatório para garantir a integridade superficial da ferramenta.

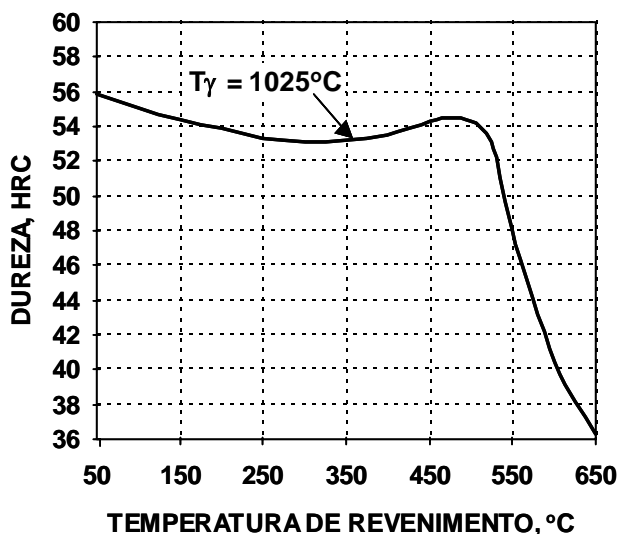


Figura 2 – Curva de revenimento do aço AISI 420 [4].

A curva de revenimento fornecida pela literatura para o aço Tipo AISI 420 é mostrada na Figura 2. Verifica-se que a dureza recomendada para os moldes, entre 48 – 52 HRC, pode ser atingida por duas temperaturas de revenimento, 200°C e 520°C. A presença do endurecimento secundário na faixa de 500°C é decorrente de uma precipitação fina e homogênea de carbonetos de elemento de liga [9], neste caso o M_7C_3 [10]. Com o aumento da temperatura de revenimento, após o endurecimento secundário, ocorre uma queda acentuada de dureza pela

transformação do carboneto M_7C_3 em $M_{23}C_6$, seguida do processo de coalescimento deste carboneto [6,10]. Via de regra, o tratamento de revenimento é realizado em temperaturas superiores à do pico de endurecimento secundário, onde se obtém a melhor combinação entre resistência e tenacidade [11].

Deve ser desconsiderado que, nos aços de alta liga, o nível de austenita retida após a têmpera é elevado. Quando o revenimento é realizado em temperaturas superiores a do endurecimento secundário é necessário levar em conta que esta austenita retida será desestabilizada e se transformará em martensita virgem no resfriamento após o revenimento. Desta forma, é necessário realizar mais de um revenimento para transformar a maior quantidade de austenita retida em martensita virgem e promover o revenimento da martensita virgem formada.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Material

Neste trabalho foi utilizado o aço inoxidável martensítico similar ao Tipo AISI 420, procedente de lote industrial, recebido na forma de uma barra redonda, recozida, com 200 mm de diâmetro. O material procede de lingote ESR, “*electro-slag-remelting*”, refundido a partir de eletrodos procedentes de corrida de forno a arco e posterior tratamento por metalurgia de panela. O lingote ESR foi previamente homogeneizado antes do processo de forjamento. A barra forjada foi recozida em tratamento de esferoidização. A composição química das barras foi determinada por métodos instrumentais e fornecida pelo fabricante. Este material foi inicialmente caracterizado com relação à microestrutura e dureza. A dureza do material foi avaliada por medidas em escala Brinell, sendo os resultados apresentados referentes à média de cinco determinações.

2.2 Resposta ao Tratamento Térmico

Os tratamentos térmicos de têmpera e de têmpera seguida de revenimento foram realizados em fornos de mufla com sistema de retorta de vácuo para eliminar os efeitos de oxidação e decarbonetação superficial, garantindo assim, a integridade das amostras. As temperaturas de tratamento foram sempre monitoradas pelo uso de um termopar externo Tipo K (Cromel/Alumel) ligado a um indicador digital de temperaturas Yokogawa, com junta fria eletrônica. Para a obtenção das curvas de têmpera foram utilizadas temperaturas de austenitização entre 900 e 1100°C, por tempo de 30 minutos em todos os casos. O resfriamento na têmpera foi realizado em óleo, com agitação manual. Os procedimentos para os tratamentos de revenimento foram os mesmos utilizados na têmpera. Os revenimentos foram duplos, de duas horas cada, para temperaturas entre 450° e 680°C e seguidos de resfriamento ao ar.

A resposta ao tratamento de têmpera foi avaliada por medidas de dureza Rockwell C, sendo os resultados referentes à média de cinco determinações. A medida da fração de carbonetos foi realizada por metalografia quantitativa em Sistema Analisador de Imagens. O delineamento dos carbonetos foi conseguido por ataque eletrolítico com reagente de ácido crômico.

2.3 Resistência à Corrosão

A resistência à corrosão foi avaliada pela medida de perda de massa após ensaio em solução 0,5M de H_2SO_4 , realizada à temperatura ambiente. Antes dos ensaios as amostras foram limpas em banho de ultra-som com acetona P.A. por 15 minutos, pesadas em balança analítica (0,1 mg) para avaliar o peso inicial e medidas dimensionalmente para a avaliação da área de teste. Os ensaios foram conduzidos sob agitação magnética utilizando tempos de permanência na solução de: 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 e 180 minutos. Após cada intervalo de tempo as amostras eram retiradas da solução, limpas em banho de ultra-som com acetona P.A. por 15 minutos e pesadas novamente. A repetição deste procedimento permitiu avaliar a perda de massa por unidade de área com o tempo de ensaio. Após os ensaios as amostras foram secas e suas superfícies de corrosão foram analisadas em Estereomicroscópio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química do material recebido, após análise instrumental é: Fe/0,40%C/13,5%Cr/0,27%V/0,001%S. As diferenças com relação à Norma ASTM, relacionadas principalmente ao C e V, são para intensificar o endurecimento na têmpera e no revenimento. O baixo teor de enxofre é fundamental para questões de polibilidade. A microestrutura da barra no estado recozido, Figura 3, é constituída de uma matriz ferrítica com uma dispersão de carbonetos esferoidizados tipo $M_{23}C_6$. A dureza média medida no material é de 200 HB.

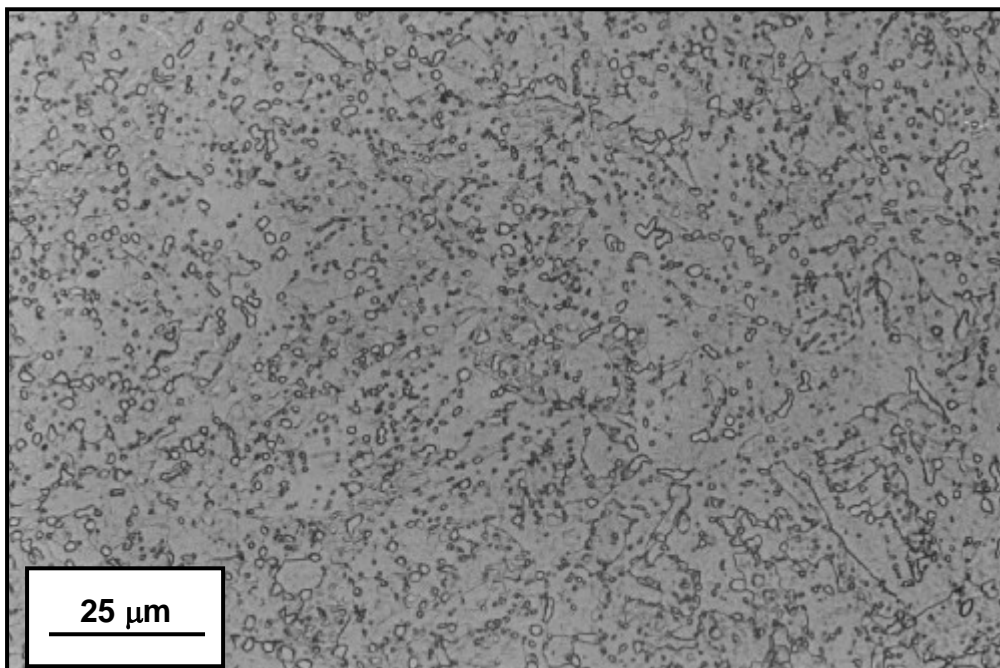


Figura 3 – Microestrutura do aço AISI 420 no estado recozido. Reagente de Vilella.

A Figura 4 mostra a variação da dureza da martensita em função da temperatura de austenitização. Verifica-se um aumento da dureza entre 900°C e 1050°C, decorrente da dissolução de carbonetos de cromo que elevam tanto o teor tanto de cromo quanto de carbono dissolvidos na matriz, aumentando o grau de supersaturação da martensita pelo carbono [12,13]. Acima de 1050°C a fração de austenita retida é suficientemente elevada para resultar em uma diminuição na dureza do aço. É importante salientar que o aumento de dureza é provocado pela distorção da rede cristalina da martensita enquanto que a austenita possui reticulado livre de tensões e o aumento de sua fração volumétrica na estrutura se reflete em uma diminuição na dureza global [6,13].

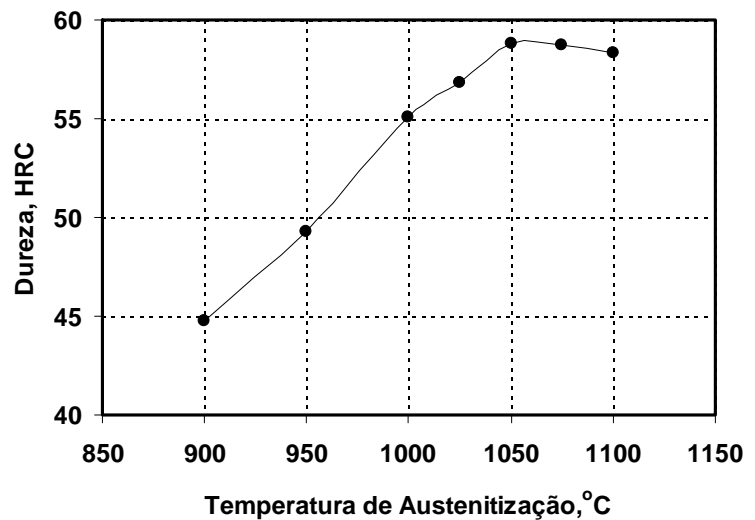


Figura 4 - Curva de têmpera para diferentes temperaturas de austenitização.

Na Figura 5 observa-se a microestrutura após a têmpera, a partir de uma temperatura de austenitização de 1025°C, constituída de martensita e carbonetos não dissolvidos. A morfologia da martensita é intermediária entre martensita tipo escorregada e tipo maclada, típica de aços de médio carbono [13].

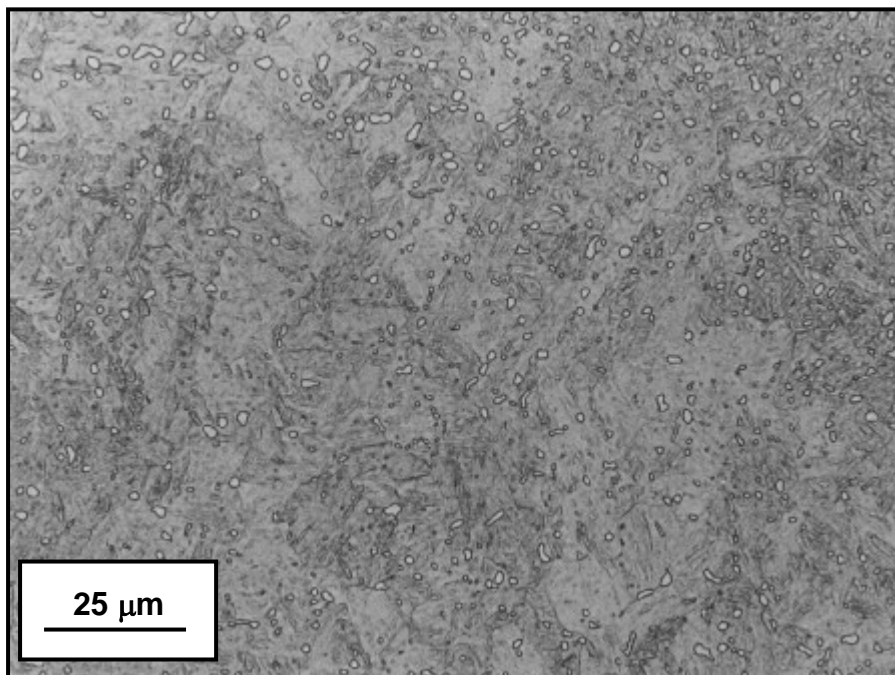


Figura 5 – Microestrutura do aço AISI 420 após têmpera a partir de 1025°C. Reagente de Vilella.

Como de mostrado no equilíbrio pseudobinário da Figura 1, na temperatura de 1025°C nos carbonetos secundários presentes na microestrutura não são totalmente solubilizados. A Figura 6 apresenta a variação na fração de carbonetos existente entre a estrutura no estado recozido e após austenitização a 1025°C. Os valores medidos mostram que a fração de carbonetos diminui de 17,8 % no estado recozido para 10,1 % após a austenitização e têmpera.

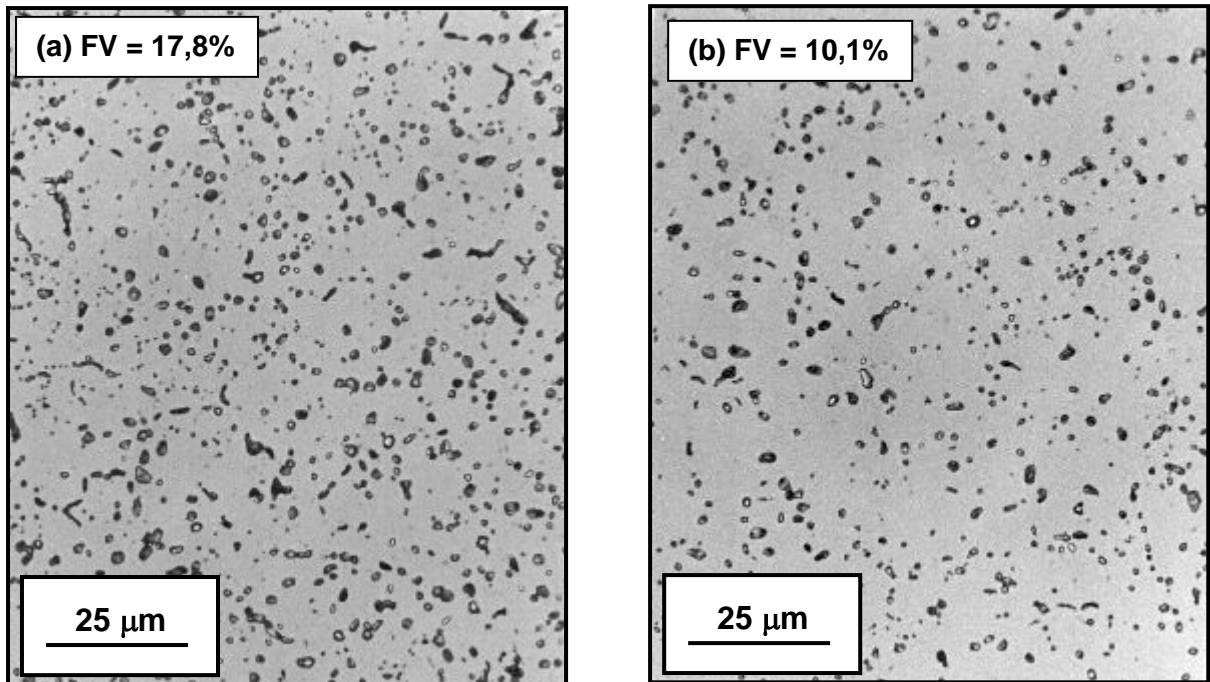


Figura 6 – Distribuição de carbonetos no estado recozido (a) e no estado temperado de 1025°C (b). Ataque seletivo com Ácido Crômico 4%, eletrolítico. Transversal.

A Figura 7 mostra a curva de revenimento obtida experimentalmente. Verifica-se que a dureza após revenimento a 450°C é inferior a dureza após a têmpera. A partir desta temperatura, a dureza aumenta atingindo seu valor máximo de 50,9 HRC em torno de 500°C, correspondendo ao pico do endurecimento secundário. Após este pico a dureza diminui rapidamente com a elevação da temperatura. A microestrutura após o revenimento é mostrada na Figura 8, na qual se observam a martensita revenida e os carbonetos secundários.

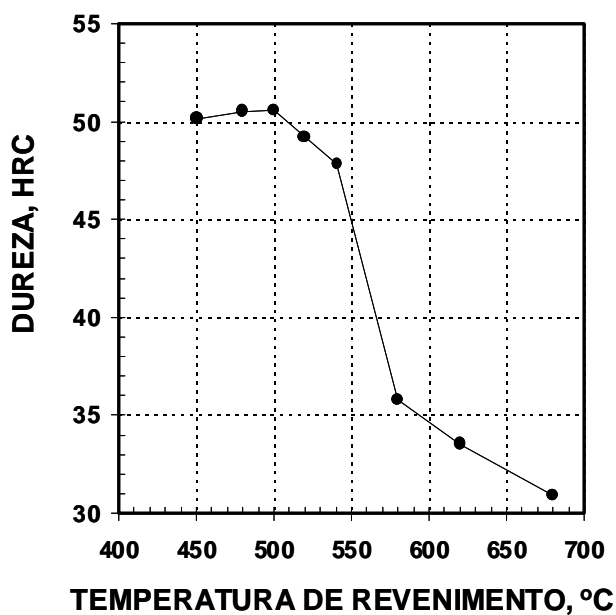


Figura 7 – Curva de revenimento experimental para o aço estudado.

Na caracterização da resposta ao revenimento dos aços inoxidáveis martensíticos, Hauser [14] e Honeycombe [6] mostram que a seqüência de precipitação se inicia pela formação de carbonetos do tipo M_3C , provocando uma queda inicial

de dureza. O endurecimento secundário ocorre pela precipitação fina e homogênea de carbonetos do tipo M_7C_3 . Com o aumento de temperatura, após o endurecimento secundário, a dureza sofre uma queda provocada pela formação do carboneto $M_{23}C_6$ e de seu coalescimento. Como o aço estudado também contém V, este elemento deve contribuir para o endurecimento pela formação de carbonetos do tipo V_4C_3 [6].

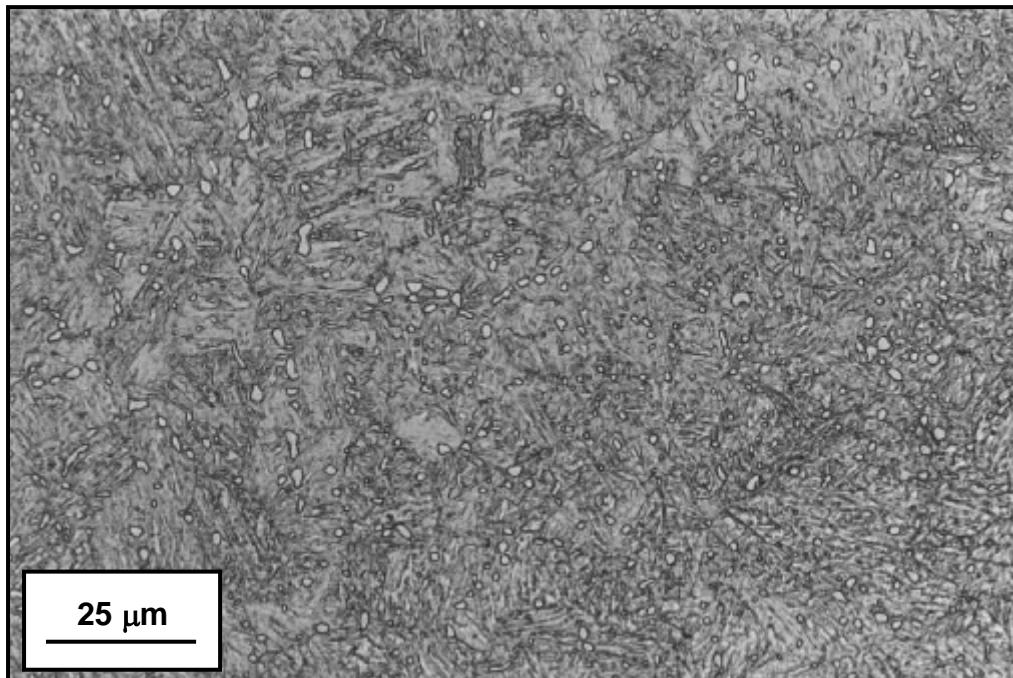


Figura 8 – Microestrutura após têmpera a partir de 1025°C e revenimento a 520°C. Reagente de Vilella. Transversal.

A Figura 9 mostra a variação da resistência à corrosão com a temperatura de austenitização para a têmpera. Uma comparação entre a perda de massa na têmpera com o material no estado recozido, utilizado como estado padrão de comparação por possuir o menor nível de tensão interna e a maior fração de carbonetos de cromo, mostra que para temperaturas de austenitização, entre 900 e 1025°C, a resistência à corrosão aumenta, por um efeito benéfico provocado pelo enriquecimento de cromo na matriz. Em temperaturas superiores verifica-se um aumento na taxa de corrosão.

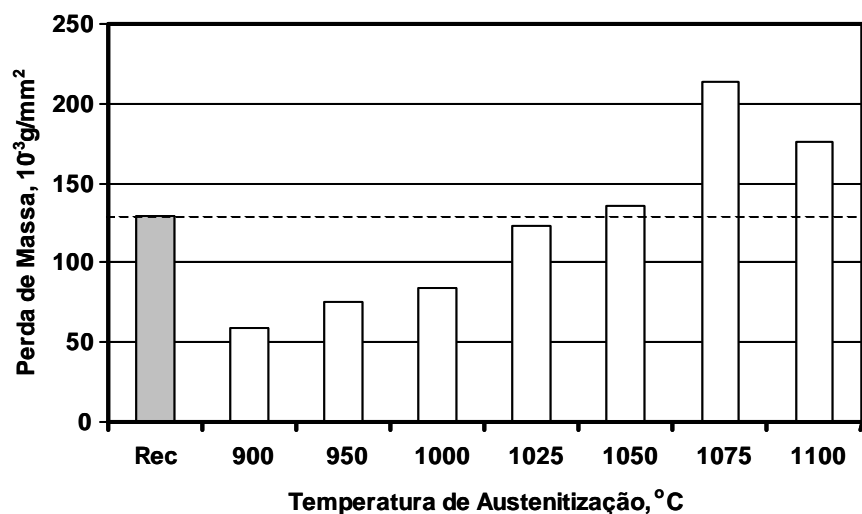


Figura 9 – Variação da perda de massa com a temperatura de austenitização para a têmpera.

Como o teor de carbono na matriz aumenta com um aumento da temperatura de austenitização, seria de se esperar um aumento crescente da resistência à corrosão com o aumento da temperatura de austenitização por consequência do aumento do teor de cromo em solução sólida na matriz [15]. De acordo com a literatura, a resistência à corrosão destes aços estaria relacionada à intensidade de precipitação de carbonetos de cromo no revenimento [16,17] e com a consequente retirada de cromo da matriz, diminuindo a resistência à corrosão. Entretanto, acima de 1025°C a resistência à corrosão diminui. Nestas condições, o mecanismo deve ser creditado a dependência da resistência à corrosão do nível de tensão presente na microestrutura do material [18]. O nível de tensão interna do reticulado da martensita provocado pelo aumento no grau de supersaturação em carbono com o aumento na temperatura de austenitização [6,13] é o responsável pela diminuição na resistência à corrosão acima de 1025°C. A diminuição na perda de massa para a temperatura de austenitização de 1100°C deve ser decorrente da presença de austenita retida após a têmpera. A fração volumétrica desta fase, livre de tensões internas, é suficiente para compensar a perda de resistência à corrosão atribuída a martensita virgem, sustentando a hipótese de que a tensão interna é um parâmetro fundamental na resistência à corrosão deste aço.

O papel da tensão interna e da dissolução de cromo na matriz é observado também após o tratamento de revenimento. A Figura 10 mostra que a utilização de tratamentos térmicos de revenimento, em uma amostra temperada de 1100°C, promove uma melhora na resistência à corrosão, com a diminuição na perda de massa. Para os revenimentos a 200°C, este fato é decorrente da diminuição do nível de tensões internas que acompanha a transformação. Para tempos de tratamento de 48 horas, apesar de um maior alívio de tensões internas da rede cristalina a resistência à corrosão diminui levemente pela precipitação de carbonetos de cromo. Quando o revenimento é realizado a 500°C, o alívio de tensões internas deveria ser máximo, mas a resistência à corrosão mostra um leve aumento. Este aumento pode ser devido à precipitação de carbonetos de cromo pelas reações de endurecimento secundário que retiram cromo da matriz e simultaneamente pode, promover um aumento nas tensões internas.

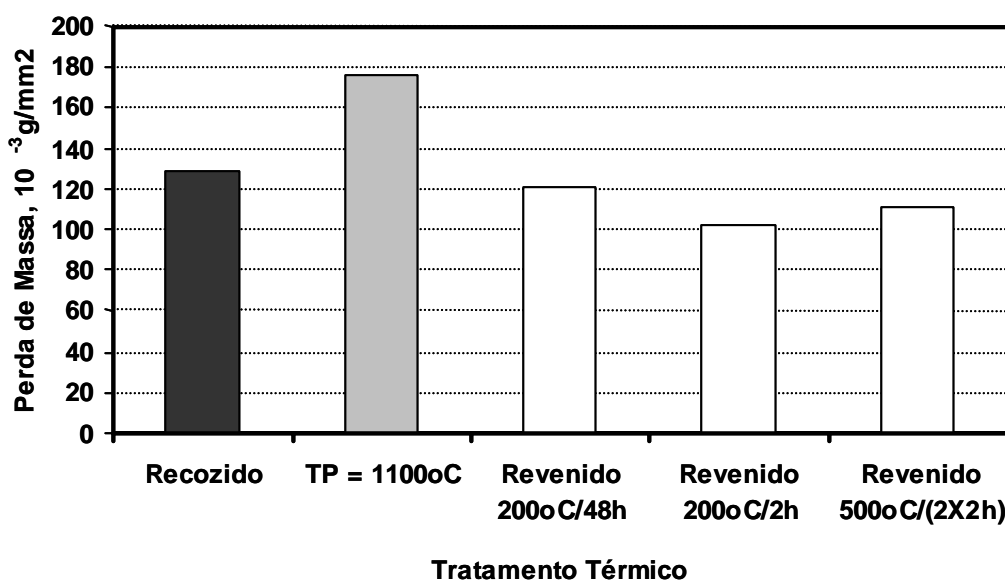


Figura 10 – Variação da resistência à corrosão em função do tratamento térmico.

4. CONCLUSÕES

No estado recozido a microestrutura do Aço Inoxidável Martensítico Tipo AISI 420 é composta de ferrita e uma dispersão de carbonetos tipo $M_{23}C_6$. Na têmpera ocorre a dissolução parcial destes carbonetos, responsável pelo aumento da dureza da martensita com o aumento na temperatura de austenitização. O aumento na fração de austenita retida diminui a dureza após a têmpera após austenitização a 1050°C.

O revenimento deste aço acima de 450°C mostra a presença do pico de endurecimento secundário na faixa de aproximadamente 500°C e uma diminuição da dureza para temperaturas superiores ao pico, especialmente após 540°C.

A resistência à corrosão do Tipo AISI 420, nos experimentos realizados neste trabalho, apresentam-se dependentes de diferentes mecanismos:

No estado temperado, a solubilização de carbonetos de cromo eleva o teor de Cr dissolvido na matriz e eleva a resistência à corrosão, até a temperatura de austenitização de 1025°C. Entretanto, este aumento é minimizado pela geração crescente de tensões internas no reticulado cristalino da martensita virgem, provocada pela crescente supersaturação em carbono.

Acima de 1025°C, a tensão interna gerada na têmpera é suficientemente elevada para se sobrepor ao efeito benéfico da dissolução de carbonetos e é o fenômeno responsável por uma diminuição da resistência à corrosão. A elevação da resistência à corrosão pela formação da austenita retida, verificado a 1100°C, confirma os mecanismos operantes.

No revenimento a resistência à corrosão aumenta pelo alívio das tensões internas no reticulado, com a formação da martensita revenida. Na temperatura de 200°C este efeito é o predominante. No revenimento a 540°C, apesar de um intenso alívio de tensões a precipitação de carbonetos no endurecimento secundário impede um aumento adicional da resistência à corrosão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BAIN, E. C. & PAXTON, H. W. – “Effects of Alloying Elements in Forming Austenite”, in **Alloying Elements in Steel**, 2ª Ed., Ed. ASM, Cap. 4, pp.: 88-122, 1966.
- [2] HONEYCOMBE, R. W. K. – The Effect of Alloying Elements on Iron-Carbon Alloys, in **Steels Microstructures and Properties**, Ed. Edward Arnold Ltd, Cap. 4, pp.: 55-75, 1981.
- [3] KUO, K. – “Carbides in Chromium, Molybdenum and Tungsten Steels”, **J.I.S.I.**, 173(4):363-375, 1953.
- [4] **VILLARES METALS** – Aço Inoxidável para Moldes – VP 420 IM, Aços Ferramenta Villares, Catálogo Técnico, 1ª Ed., Abril, 1997.
- [5] UNTERWISER, P. M., BOYER, H. E. & KUBBS, J. J. – **Heat Treater’s Guide. Standard Practices and Procedures for Steel**, Ed. ASM International, pp.: 257-400, 1983.

- [6] HONEYCOMBE, R. W. K. – **Structure and Strength of Alloy Steels**, Climax Molybdenum Co Ltd, 36 p., 1973.
- [7] BUNGARDT, V. K. – “Untersuchungen über der Aufbau des Systems Eisen-Chrom-Kohlenstoff”, **Arch. Eisenhüttenwesen**, 29(3):193-203, 1958.
- [8] RHINES, F. N. – “Ternary Isomorphous Systems”, in Phase Diagrams in Metallurgy, Ed. McGraw-Hill Book Co. Inc., N.Y., Cap. 12, pp.: 110-114, 1956.
- [9] SPEICH, G. R. & LESLIE, W. C. – “Tempering of Steel”, **Metallurgical Transactions A**, V.3, N° 5, pp.: 1043-1054, 1972.
- [10] RICKETT, R. L. et al – “Isothermal Transformation, Hardenability and Tempering of 12% Chromium Steel”, **Transactions ASM**, V. 44, pp.: 139-175, 1952.
- [11] LULA, R. A. – **Stainless Steel**, Ed. ASM International, 2nd Printing, April, pp.: 50-52, 1988.
- [12] ANDRÉS, C. G. et al, “ Control of $M_{23}C_6$ Carbides in 0,45C – 13Cr Martensitic Stainless Steel by Means of Three Representative Heat Treatment Parameters”, **Material Science and Engineering**, V. 241. pp: 211 – 215, 1998.
- [13] KRAUSS, G. – **Steels: Heat Treatment and Processing Principles**, Ed. ASM International, Fifth printing, 1997.
- [14] HAUSER, J. J. – “Submicroscopic Structures in tempering of 410 Martensitic Steel”, **Transactions ASM**, V. 54, pp.: 514-515, 1961.
- [15] VANDER VOORT, G. F. & JAMES, H. M. – “Wrought Stainless Steels”, in **ASM Handbook – Metallography and Microstructures**, Ed. ASM Int., V. 9, pp: 279 – 296, 1992.
- [16] TRUMAN, J. E. – “Corrosion Resistance of 13% Chromium Steels as Influenced by Tempering Treatments”, **British Corrosion Journal**, V.11, pp: 92 – 96, 1976.
- [17] ONO, A. A. – “Caracterização da Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Martensíticos Contendo Nitrogênio”, **Dissertação de Mestrado**, EPUSP, 138 p., 1995.
- [18] SHREIR, L. L., JARMAN, R. A. & BURSTEIN, G. T., **Corrosion**, Vol. 1, Ed. Butterworth & Heinemann, Vol. 1, pp: 1:36 – 1:54, 2000.

HEAT AND SURFACE TREATMENT FOR THE MARTENSITIC STAINLESS STEEL TYPE AISI 420 USED ON PLASTIC MOULDING PART I: HEAT TREATMENT

Carlos Eduardo Pinedo²

Martensitic stainless steel AISI 420 is widely used for plastic and glass mould. This steels is suitable to heat treatment to increase hardness and corrosion resistance. The base chemical composition is Fe-0.4%C-13.5%Cr, with Mo and/or V additions to increase the tempering response. On quenching the hardness increases up to the austenitizing temperature of 1050°C. The secondary hardening on tempering is near 500°C reaching 48 to 50 HRC. The corrosion resistance varies with the austenitizing and tempering temperatures.

Key words: martensitic stainless steel, heat treatment, and corrosion.