UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

RAÚL MINAYA HUAMÁN

**Avaliação do tratamento criogênico na desestabilização da austenita retida no
aço AISI D2**

São Carlos

2017

RAÚL MINAYA HUAMÁN

**Avaliação do tratamento criogênico na desestabilização da austenita retida no
aço AISI D2**

Versão Corrigida

Dissertação de Mestrado apresentada
ao programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade de São Paulo, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador (a): Prof^a. Dr^a. Lauralice de
Campos Franceschini Canale.

São Carlos

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

M663a Minaya Huamán, Raúl
 Avaliação do tratamento criogênico na
 desestabilização da austenita retida no aço AISI D2 /
 Raúl Minaya Huamán; orientadora Lauralice de Campos
 Franceschini Canale. São Carlos, 2017.

 Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
 em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
 Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
 Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
 Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

 1. Tratamento criogênico. 2. Austenita retida. 3.
 AISI D2,. 4. Estabilização. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **RAUL MINAYA HUAMAN.**

Título da dissertação: "Avaliação do tratamento criogênico na desestabilização da austenita retida no aço AISI D2".

Data da defesa: 18/10/2017.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profa. Titular **Lauralice de Campos Franceschini Canale**
(Orientadora)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Dra. **Rosa Lucia Simencio Otero**
(Pós-Doutoranda/CNPq)

APROVADO

Prof. Dr. **Alessandro Fraga Farah**
(FATEC/Sertãozinho)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

Dedicatória

À Rosamel M. Muñoz Riofano.

Às minhas filhas Kiara e Beatriz.

Aos meus pais Eusébio e Eugenia.

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, colaboraram para a execução deste trabalho. Em particular, agradeço:

À Professora Dra. Luralice de Campos Franceschini Canale, minha orientadora, pela paciente e valiosa orientação, apoio, amizade e confiança, durante todo o mestrado.

Ao Eng. João Carmo Vendramim, Diretor Técnico da empresa Isoflama Indústria e Comercio de Equipamentos Ltda. E todo seu equipo de trabalho, liderado pelo Sr. Romualdo Jorge.

Ao Professor Dr. Luiz Carlos Casteletti, pela contribuição de seus conhecimentos.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais, pela amizade e conhecimentos transmitidos.

À empresa Scholmz Bickenbach, pelo fornecimento do aço AISI D2.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais, pela amizade, apoio e colaboração: Suzete, Ana, Mauro, Victor e Priscila.

A todos os técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais, pela amizade e colaboração neste trabalho: João, Pedro, Silvano, Tico, Alberto e especialmente a Wagner Rafael Correr.

A todos os colegas do Departamento de Engenharia de Materiais, pela amizade e companheirismo, em especial a Rafael Paiotti.

Ao professor Leonardo Bresciani Canto, responsável pelo Laboratório de caracterização mecânica do departamento de materiais da Universidade Federal de São Carlos pela concessão do equipamento para realização dos ensaios.

A CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

RESUMO

MINAYA HUAMÁN, Raúl. **Avaliação do tratamento criogênico na desestabilização da austenita retida no aço AISI D2.** 2017. 80p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

O processo de tratamento térmico à baixa temperatura é um dos métodos mais promissores para melhorar o desempenho dos materiais. O tratamento criogênico promove a transformação de austenita retida do aço em martensita, o que é atribuída para melhorar a dureza e resistência ao desgaste. Neste trabalho foram analisados os efeitos dos diferentes ciclos de tratamentos térmicos, comparando-se à tempera convencional (têmpera 1050°C + revenido simples e duplo a 200/530°C) respeito à adição do tratamento criogênico, (têmpera 1050°C + criogenia a -125°C + revenido simples e duplo a 200/530°C) com e sem tempo de espera de 24 horas, com a finalidade de avaliar a estabilização térmica da austenita retida no aço em relação a quantidade presente na microestrutura e conseqüentemente na influencia nas propriedades mecânicas do aço ferramenta para trabalho a frio AISI D2. As análises foram conduzidas através de testes de dureza, impacto, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Os resultados encontrados foram uma variação pouco significativa na dureza entre 57 e 58HRC. Foi evidenciada a baixa tenacidade ao impacto do aço AISI D2, independente das rotas dos ciclos de tratamento térmico, resultado da alta percentagem de carbonetos dispostos na microestrutura. A resistência ao impacto no aço em estudo após o tratamento criogênico, esses resultados foram relacionados à microestrutura do material.

Palavras-chave: tratamento criogênico, austenita retida, AISI D2, estabilização.

ABSTRACT

MINAYA HUAMÁN, Raúl. **Evaluation of the cryogenic treatment in the destabilization of austenite retained in AISI D2 steel.** 2017. 80p. Dissertation (Master degree) - School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2017.

The heat treatment process at low temperature is one of the most promising methods to improve the performance of materials. The cryogenic treatment promotes the transformation of retained austenite from the steel into martensite, which is attributed to improved hardness and wear resistance. In this work the effects of the different cycles of thermal treatments were analyzed, comparing to conventional tempering (tempering 1050 ° C + single and double annealing at 200/530 ° C) with respect to the addition of the cryogenic treatment (tempera 1050 ° C + cryogenics to -125 ° C + single and double tempering at 200/530 ° C) with and without waiting time of 24 hours, in order to evaluate the thermal stabilization of the austenite retained in the steel in relation to the amount present in the microstructure and consequently in the influence on the mechanical properties of cold working tool steel AISI D2. The analyzes were conducted through tests of hardness, impact, optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The results found were a minor variation in hardness between 57 and 58HRC. It was evidenced the low impact toughness of the AISI D2 steel, independent of the thermal treatment cycle routes, as a result of the high percentage of carbides disposed in the microstructure. The impact resistance in the steel studied after the cryogenic treatment, these results was related to the microstructure of the material.

Keywords: cryogenic treatment, retained austenite, AISI D2, stabilization.

Lista de figuras

Figura 1 - Simulação de equilíbrio por Thermo-Calc para aço ferramenta AISI D2...	24
Figura 2- Seção do diagrama de fase do aço ferramenta AISI D2 com conteúdo variável de carbono.	26
Figura 3 - O diagrama ferro-carbono.	27
Figura 4 - Transformação fenomenológica da martensita	28
Figura 5 - Diagrama CCT para aço ferramenta AISI D2, resfriado a partir de 1030°C.	29
Figura 6 - Austenita retida (cor clara) e martensita (cor escura).	31
Figura 7 - Efeito do teor de carbono no tipo de martensita e na quantidade de austenita retida em ligas de Fe-C.....	32
Figura 8 - Variação da temperatura M_{s2} em função a temperatura de tratamento criogênico e a percentagem de austenita retida.....	36
Figura 9 - Esquema de um crio-sistema de nebulização direta.....	39
Figura 10 - Variações de temperaturas durante o tratamento criogênico.....	40
Figura 11 - Fração de volume de austenita retida em função da temperatura de tratamento criogênico.	43
Figura 12 - Conteúdo de austenita retida em diferentes estados tratados termicamente.....	44
Figura 13 - O efeito do tratamento criogênico na austenita retida em o aço AISI D2.	45
Figura 26 - Conteúdo de austenita retida da liga depois de ser tratada convencionalmente e tratada criogenicamente.	46
Figura 27 - Efeito da temperatura criogênica sobre a dureza do aço ferramenta AISI D2 após a austenitização a várias temperaturas. As amostras tratadas criogenicamente foram revenidas a 200°C.	47
Figura 14 - Orientação dos corpos-de-prova em relação ao sentido de laminação do material.....	50
Figura 15 - Ciclos de tratamentos térmicos sem tempo de espera para o aço AISI D2.	52
Figura 16 - Ciclos de tratamentos térmicos com tempo de espera de 24 h para o aço AISI D2.....	52
Figura 17 - Forno utilizado para austenitização e têmpera dos corpos de prova.	53

Figura 18 - Corpos de prova para ensaios de impacto Charpy tipo A.	55
Figura 19 - Equipamento de impacto instrumentado marca CEAST.	56
Figura 20 - Microestrutura de barra no estado como recebido do aço AISI D2 observado em microscópio óptico Aumento 500X.	59
Figura 21 - Microestrutura da chapa no estado como recebido do aço AISI D2 observado em microscópio óptico Aumento 500X.	60
Figura 22 - (a) Microestrutura em estado recozido do aço AISI D2. (b) Microestrutura com tratamento convencional a 1050°C do aço AISI D2.	61
Figura 23 - Austenita retida, do tratamento térmico convencional e tratamento criogênico de 4 e 12 h.	62
Figura 24 - Perfis de difração de raios-X (a) amostras com tratamento térmico convencional, (b) tratamento criogênico de 4h após a têmpera e (c) tratamento criogênico de 4h após de 24h de espera.	64
Figura 25 - Variação da fração volumétrica da austenita retida após de 24h de espera.	65
Figura 28 - Efeito da dureza no aço AISI D2 em função dos ciclos de tratamento térmico.	68
Figura 29 - Dureza do aço ferramenta AISI D2 com revenimento a 530°C.	69
Figura 30 - Dureza do aço ferramenta AISI D2 com revenimento a 200°C.	69
Figura 31 - Tenacidade do aço D2 submetido a diferentes temperaturas de revenimento: a) 200°C e b) 530°C.	73
Figura 32 - Variação da tenacidade em função do teor de austenita retida.	74

Lista de tabelas

Tabela 1 - Aço (UNS) T30402, equivalente ao AISI D2.	23
Tabela 2 - Propriedades físicas e mecânicas do aço AISI D2.....	23
Tabela 3 - Principais carbonetos formados no sistema ternário Fe-Cr-C.....	25
Tabela 4 - Efeito da temperatura de austenitização na austenita retida.....	33
Tabela 5 -: Equações empíricas para calcular a temperatura MS.....	34
Tabela 6 - Ciclos de tratamento térmico aplicados aos corpos de prova do aço AISI D2.....	51
Tabela 7 - Condições de austenitização e têmpera do aço ferramenta AISI D2.	53
Tabela 8 - Condições de revenimento do aço ferramenta AISI D2.	57
Tabela 9 - Composição química (% em massa) do aço AISI D2.....	58
Tabela 10 – Dureza do aço ferramenta no estado inicial, como recebido.....	58
Tabela 11 - Austenita retida do aço AISI D2.	62
Tabela 12 – Resultados dos ensaios de dureza Rockwell C do aço AISI D2.....	66
Tabela 13 – Resultados dos ensaios Charpy do aço AISI D2 (ASTM E23).	70
Tabela 14 - Energia de impacto de amostras tratadas com e sem tratamento criogênico.	71

Lista de siglas e símbolos

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (American Society for Testing and Materials)
AISI	Sistema Americano para a Classificação dos Aços. (American Iron and Steel Institute).
NADCA	Asociación Norteamericana de Fundición sob Pressão. (North American Die Casting Association).
UNS	Sistema Unificado de Numeração. (Unified Numbering System).
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
MO	Microscopia ótica
AR	Austenita retida.
TSZ	Tratamento subzero.
TC	Tratamento convencional.
M_S ou (M_i)	Temperatura de início de transformação martensítica.
M_F	Temperatura final da transformação martensítica.
MS_2	Temperatura de ativação térmica, para início da transformação martensítica.
CPs	Corpos de prova.
HRC	Dureza Rockwell C.
γ	Austenita.
α	Ferrita.
η	Carboneto eta.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	21
2	Revisão da literatura.....	23
2.1	Aço ferramenta AISI D2	23
2.2	Transformação Martensítica.....	26
2.3	Estabilização da austenita.....	32
2.3.1	Estabilização térmica.....	34
2.4	Tratamento criogênico.....	37
2.4.1	Tipos de tratamento criogênico.....	37
2.5	Sistemas criogênicos	38
2.6	Parâmetros do tratamento criogênico	39
2.7	Aspectos metalúrgicos do mecanismo de tratamento criogênico.....	41
2.7.1	Transformação da austenita retida em martensita.....	42
2.7.2	Precipitação de finos Carbonetos-eta (η)	47
3	Materiais e métodos	50
3.1	Material	50
3.1.1	Corpos de Prova	50
3.2	Tratamentos térmicos.....	51
3.3	Austenitização e têmpera.....	53
3.4	Análises microestrutural	54
3.5	Difração de raios X.....	54
3.6	Dureza Rockwell	54
3.7	Tenacidade ao impacto	55
3.8	Tratamento criogênico.....	56
3.9	Revenido.....	57
4	Resultados e discussões	58
4.1	Composição química do aço ferramenta AISI D2.....	58
4.2	Aço ferramenta AISI D2: estado como recebido.....	58
4.3	Tratamento convencional.....	60
4.4	Avaliação da percentagem de AR por DRX	61
4.5	Variação da dureza (HRC)	65
4.6	Tenacidade ao impacto	70

5	Conclusões	75
6	Trabalhos futuros	76
7	Referências	77

1 Introdução

Os tratamentos de têmpera e revenimento produzem a microestrutura de martensita revenida, que proporciona a melhor combinação de resistência mecânica/dureza e tenacidade. O processo de tratamento térmico de têmpera convencional consiste em aquecer o aço à temperatura de austenitização e depois resfriar em um meio para obter as propriedades desejadas, de maneira a produzir predominantemente a microestrutura martensítica.

No processo de têmpera o aço sofre a transformação de austenita (γ) para martensita, e a transformação começa a uma temperatura M_S ou (M_i) sendo necessário alcançar a temperatura M_F , para sua finalização. A austenita que não se transforma em martensita após têmpera é chamada de austenita retida (AR). Assim, austenita retida acontece quando o aço não é temperado até M_F , não havendo total transformação em martensita (HERRING, 2005).

Um dos fatores responsáveis pelo aumento da quantidade de austenita retida é o efeito de estabilização térmica, relacionada com o resfriamento lento na faixa de temperaturas na qual a transformação martensítica ocorre, por exemplo, de M_S para a temperatura ambiente. Nesses casos M_F encontra-se abaixo da temperatura ambiente.

A finalidade do tratamento criogênico é auxiliar na transformação total da austenita retida em martensita e precipitar carbonetos finos na matriz martensítica. Isso é particularmente interessante em aços de altíssima liga como o AISI D2, que podem reter até 50% de austenita em sua estrutura à temperatura ambiente. Os resultados confirmam que, para ser eficaz, o tratamento criogênico precisa ser realizado logo após a têmpera e antes do revenido (ZURECKI, 2005).

O aço AISI D2 é considerado um aço ferramenta para trabalho a frio, altamente ligado, desejando-se dele, após tratamento térmico de têmpera e revenido, que presente altos valores de resistência mecânica e dureza. Assim a presença de austenita retida não é desejável, pois não permite a maximização dessas propriedades. Além disso, havendo AR, ela poderá sofrer transformação em martensita durante o uso trazendo consequências negativas ao ferramental, tais como o fenômeno de instabilidade dimensional e fragilidade.

Portanto, neste trabalho, considerar-se-á o efeito da adição do tratamento criogênico ao tratamento térmico de têmpera e revenido convencionais e das condições de resfriamento sobre a quantidade de austenita retida e consequentemente nas propriedades mecânicas do aço AISI D2.

2 Revisão da literatura

Na revisão da literatura, serão apresentadas as principais características da transformação da austenita nos ciclos de tratamento térmicos. Também serão expostos os aspectos metalúrgicos dos mecanismos de transformação de fases e parâmetros do tratamento criogênico do aço ferramenta AISI D2, envolvendo a estabilização térmica da austenita retida durante os ciclos dos tratamentos térmicos.

2.1 Aço ferramenta AISI D2

O aço tipo AISI D2 é o aço mais utilizado entre os aços do grupo D. A tabela 1 e 2 mostram a composição química e as propriedades físicas e mecânicas respectivamente.

Tabela 1 - Aço (UNS) T30402, equivalente ao AISI D2.

Elementos	% em peso
C	1,40 – 1,60
Mn	0,60
Si	0,60
Co	1,0
Cr	11,0 – 13,0
Mo	0,70 – 1,20
V	1,10
P	0,03
Ni	0,30
Cu	0,25
S	0,03

Fonte: (AZOM, 2013).

Tabela 2 - Propriedades físicas e mecânicas do aço AISI D2.

Propriedades	Unidades
Densidade	7,7 g/cm ³
Ponto de fusão	1421°C
Dureza	62 HRC
Modulo elástico	190-210 GPa

Fonte: (AZOM, 2013).

Normalmente a microestrutura de partida (isto é, a condição tal como recebida) antes do tratamento de endurecimento é a condição recozida. Na condição recozida, a matriz é composta de ferrita e vários tipos de carbonetos. Os maiores ou primários como o M_7C_3 , são formados nos limites de grãos de austenita e depois dispersos como resultado do trabalho a quente (laminação) (BOMBAC et al., 2013).

A figura 1 ilustra uma simulação de equilíbrio do aço AISI D2. O equilíbrio de fase foi calculado na faixa de temperatura entre 0°C e 1500°C. A austenita começa a formar a partir do líquido de 1392°C a 1242°C, os carbonetos M_7C_3 formam nos limites de grãos de austenita. Espera-se que a solidificação seja completada a 1230°C.

Entre 815 e 794°C, ocorre uma reação eutetóide. Como resultado desta reação, a austenita é transformada em ferrita e a quantidade de carbonetos M_7C_3 aumenta. Isto é seguido por precipitação de um $M_{23}C_6$, como resultado da dissolução de carboneto M_7C_3 . Abaixo de 408°C, começam a formarem-se carbonetos MC (BOMBAC et al., 2013).

Figura 1 - Simulação de equilíbrio por Thermo-Calc para aço ferramenta AISI D2.

Fonte: (BOMBAC et al., 2013)

A solidificação começa com a formação de austenita seguida pela reação eutética onde os carbonetos eutéticos M_7C_3 primários precipitam. Uma vez que a estrutura fundida do aço ferramenta de trabalho a frio AISI D2 contém redes de carboneto eutético indesejáveis, é realizada a laminação a quente ou forjamento nos lingotes fundidos para quebrar as redes de carboneto (BOMBAC et al., 2013).

Três carbonetos ocorrem em equilíbrio com as fases metálicas. Usando o símbolo M_xC_y para representar os carbonetos. Os carbonetos são M_3C , M_7C_3 e $M_{23}C_6$. M corresponde ao Cr o qualquer elemento de liga formador de carboneto presente em menor quantidade. Na tabela 3 são mostradas as características dos carbonetos do sistema Fe-C-Cr.

Tabela 3 - Principais carbonetos formados no sistema ternário Fe-Cr-C.

Carboneto	Composição química	Estrutura cristalina	Parâmetro do reticulado (Å)
M_3C	$(Fe, Cr)_3C$	Ortorrômbica	$a=5,060$; $b=6,739$; $c=4,499$
$M_{23}C_6$	$(Fe, Cr)_{23}C_6$	Cubica	$a=10,568$
M_7C_3	$(Fe, Cr)_7C_3$	Hexagonal	$a=6,922$, $c=4,494$

Fonte: Adaptado de (BENZ, ELLIOTT e CHIPMAN, 1974)

A ausência de carboneto de MC no aço de ferramenta AISI D2, tal como recebido, pode ser explicada pelo processo de recozimento que é a 850°C e a temperatura de dissolução do carboneto de MC é 740°C . A quantidade de carboneto $M_{23}C_6$ após resfriamento até à temperatura ambiente é desprezível em comparação com os carbonetos M_7C_3 . Pode ver-se que os carbonetos M_7C_3 são compostos principalmente de C, V e Cr (MOHAMMED et al., 2013).

A Figura 2 mostra a parte do diagrama de fase do aço ferramenta AISI D2 com conteúdo variável de carbono. A linha tracejada mostra o teor de carbono correspondente ao aço investigado.

Figura 2- Seção do diagrama de fase do aço ferramenta AISI D2 com conteúdo variável de carbono.

Fonte: (MOHAMMED et al., 2013).

A principal etapa da solidificação é a reação eutética que ocorre no líquido interdendrítico promovendo a formação do carboneto de cromo tipo Cr_7C_3 , pela reação $\text{L} \Rightarrow \gamma + \text{Cr}_7\text{C}_3$. Os carbonetos eutéticos são grosseiros em tamanho, altamente anisotrópicos e formam uma rede interconectada após a solidificação, com morfologia celular. Estas características morfológicas são determinantes no posterior processamento do aço e no desempenho do ferramental, influenciando ainda, a resposta ao tratamento térmico, principalmente com relação à distorção (FARINA, 2011).

Na condição de recozimento a fração de volume total de carbonetos dos aços ferramenta, está na faixa de 19-30%, e na condição de temperado no intervalo de 9-25%, dependendo da composição química (PIRTOVŠEKA et al., 2011).

2.2 Transformação Martensítica

No tratamento térmico de têmpera dos aços, quando a austenita é resfriada a uma velocidade extremamente elevada, a estrutura resultante consiste em martensita, uma única fase termodinamicamente metaestável. A martensita tem a mesma composição e, portanto, o mesmo teor de carbono, que a austenita original. A forma coordenada como os átomos se movimentam nesta transformação é

A martensita é formada durante a têmpera como uma fase metaestável, resultante da transformação atérmica sem difusão da austenita abaixo de uma determinada temperatura conhecida como temperatura M_s (temperatura de início de formação de martensita). Trata-se de uma transformação por cisalhamento homogêneo paralelo ao plano de hábito, que é o plano comum a austenita e a martensita, no qual todas as direções e ângulos não são alterados durante a transformação.

Figura 4 - Transformação fenomenológica da martensita

Fonte: (PERELOMA, 2012).

A figura 4 mostra um bloco retangular de austenita (cúbica de face centrada) à esquerda é transformado em um bloco de martensita (tetragonal de corpo centrado), através de uma tensão plana invariante S que consiste em um cisalhamento da γ em uma direção situada ao plano do hábito (sombreado) e uma dilatação ξ que é uma expansão ou contração normal ao plano do hábito. Observe que o componente de dilatação ξ é igual à variação de volume ΔV que resulta da transformação de austenita para martensita (PERELOMA, 2012).

Essa transformação ocorre a partir da austenita, quando a taxa de resfriamento de um aço é suficientemente alta, de modo que as transformações de perlita e bainita são suprimidas. Portanto, a martensita é uma solução sólida supersaturada de carbono em ferro alfa distorcido (ferrita) com uma estrutura tetragonal de corpo centrado.

Transformações que ocorrem fora do equilíbrio e são visualizadas por meio dos diagramas CCT (Transformação de resfriamento contínuo), mostrado na figura 5 para o aço ferramenta AISI D2 (trabalho em frio) relatado em: (METALRAVNE, 2017).

Observa-se nesta figura que a temperatura de início da transformação martensítica (M_s) do aço AISI D2 é aproximadamente 220°C , mas não se observa a temperatura M_F .

Figura 5 - Diagrama CCT para aço ferramenta AISI D2, resfriado a partir de 1030°C .

Fonte: (METALRAVNE, 2017).

A fim de que se maximize a transformação de austenita em martensita é necessária a utilização de meios de resfriamento que possam evitar a formação de microestruturas de difusão como ferrita / perlita / bainita. Por isso a velocidade crítica de resfriamento é aquela que tangencia as linhas de transformação das estruturas difusionais (ABBASCHIAN, LARA e REED-HILL, 2009).

Gavriliuk et al.(2013) mostraram que após a têmpera convencional, a microestrutura do aço AISI D2 é composta de: martensita primária, uma mistura dos carbonetos M_2C e $M_{23}C_6$ e austenita retida. A martensita pode-se decompor em ferrita e cementita durante o revenimento subsequente, entre 300°C e 500°C, afetando as propriedades mecânicas da liga. A martensita recentemente formada após da têmpera é frágil e somente a martensita revenida é aceitável.

No caso de aços altamente ligados a temperatura M_F se localiza abaixo da temperatura ambiente. Estudos dilatométricos no aço X153CrMoV12 (% em peso: 1.55C, 11.90Cr, 0.70V, 0.86Mo, 0.38Si, 0.33Mn, 0.05N, 0.02P), mostraram que as temperaturas M_S localizam-se entre 130°C e 60°C, dependendo da temperatura de austenitização, mas o M_F foi achado em -100°C (GAVRILJUK et al., 2013).

Entretanto, mesma com velocidades de resfriamento adequadas, a maximização da estrutura martensítica muitas vezes não é obtida, função dos valores extremamente baixos de M_F . Assim, no caso do aço AISI D2 a microestrutura resultante após a têmpera será composta de martensita, austenita retida e partículas de carboneto eutético não dissolvidas (GILL et al., 2010). Quando a austenita se transforma em martensita, há uma mudança no volume de cerca de 4,0%. Se essa transformação ocorrer durante a utilização da ferramenta, a distorção ou perda da tolerância são problemas que podem acontecer associados a este fenômeno (ABBASCHIAN; LARA; REED-HILL, 2009).

Assim, no caso de aços ferramenta a AR deve ser evitada, pois a sua transformação isotérmica em martensita, após a têmpera, na temperatura ambiente, pode continuar a uma taxa lenta ao longo do tempo (SINHA, 2003).

A figura 6 ilustra a presença de AR na microestrutura. As agulhas de cor escura são cristais temperados de martensita e as áreas de cor clara são cristais de austenita retida.

Figura 6 - Austenita retida (cor clara) e martensita (cor escura).

Fonte: (HERRING, 2005)

A quantidade de austenita retida presente na microestrutura está associada a localização da temperatura M_F , sendo que a composição química tem forte influência (HERRING, 2005).

A literatura mostra que a quantidade de austenita retida é uma função do teor de carbono, teor de liga (especialmente o níquel e o manganês), da temperatura de austenitização e subseqüentes tratamentos térmicos e/ou mecânicos. Dependendo da composição química do aço e tratamento térmico específico, os níveis de austenita retida podem variar de mais de 50% na estrutura para quase zero (HERRING, 2005).

A figura 7 mostra a forte influência do C na percentagem de AR após a têmpera e a queda da temperatura M_S em função da percentagem de C na liga.

Figura 7 - Efeito do teor de carbono no tipo de martensita e na quantidade de austenita retida em ligas de Fe-C.

Fonte: (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006).

Embora grandes quantidades de austenita retida (> 15%) podem ser detectadas e estimadas por equipamentos e técnicas especializadas de microscopia óptica, métodos de difração de raios-X, são necessárias para medir com precisão a quantidade de austenita para valores mais baixos (HERRING, 2005).

2.3 Estabilização da austenita

Quando o resfriamento é interrompido abaixo de M_s , ocorre frequentemente a estabilização da austenita remanescente. Assim, quando o resfriamento é reiniciado, a martensita só se forma após uma queda apreciável de temperatura. Essa estabilização térmica tem sido atribuída a uma acumulação de átomos de carbono sobre as discordâncias, importantes para a formação de martensita (SMALLMAN; NGAN, 2014).

A estabilização da austenita é geralmente classificada em:

- Estabilização química: é a redução da temperatura M_s e M_F devido a uma alteração na composição química;
- Estabilização mecânica: definida como a sua resistência à transformação de

fase sob a influência das tensões de tração (devido à deformação plástica);

- c) Estabilização térmica: é uma inibição da reação na faixa de $M_S - M_F$ (NISHIYAMA, 1978).

A composição da liga é um dos principais fatores, onde um aumento de 1% no teor de C, Mn, Cr, Mo, e W produz um aumento de 50%, 20%, 11%, 9% e 8%, respectivamente, na austenita retida. Isso é refletido nos aços para trabalho a frio com conteúdos altos de carbono e cromo (SINHA, 2003).

A temperatura de austenitização é outro fator, pois quanto maior a temperatura, maior grau de solubilidade de carbono e outros elementos na austenita, o que significa que, com mais carbono na solução, a temperatura de M_S e M_F diminuem; resultando na retenção de austenita adicional no componente temperado.

A tabela 4 mostra alguns valores de austenita retida em função da temperatura de austenitização.

Tabela 4 - Efeito da temperatura de austenitização na austenita retida.

Temperatura de austenitização (°C)	Austenita retida (%)
843	6,4
927	12,4
1038	47,0

Fonte: (SINHA, 2003)

Outro fator não menos importante, é a taxa de resfriamento ou a severidade de resfriamento. Se a velocidade de resfriamento na faixa $M_S - M_F$ for retardada, existe uma maior quantidade de austenita retida formada do que se a velocidade de resfriamento for contínua e rápida. Isto está diretamente relacionado ao meio de têmpera na qual é resfriado o aço no tratamento térmico de têmpera (SINHA, 2003).

Numerosas fórmulas empíricas que expressam M_S em função da composição química da liga foram desenvolvidas desde a década de 1940 até o presente. A limitação destes métodos é que atuam em composições químicas definidas para alguns aços com resultados pouco confiáveis. Na tabela 5 são mostradas cronologicamente algumas fórmulas.

Tabela 5 -: Equações empíricas para calcular a temperatura MS.

No.	Fonte	Data	Equação	Temperatura Ms calculada para ferro puro
1	Payson and Savage	1944	$M_s (^{\circ}C) = 499 - 308C - 32,4Mn - 27Cr - 16,2Ni - 10,8Si - 10,8Mo - 10,8W$	499
2	Carapella	1944	$M_s (^{\circ}C) = 496(1 - 0,62C)(1 - 0,092Mn)(1 - 0,0033Si)(1 - 0,045Ni)(1 - 0,07Cr)(1 - 0,029Mo)(1 - 0,018W)(1 + 0,012Co)$	496
3	Rowland and Lyle	1946	$M_s (^{\circ}C) = 499 - 324C - 32,4Mn - 27Cr - 16,2Ni - 10,8Si - 10,8Mo - 10,8W$	499
4	Grande and Stewart	1946	$M_s (^{\circ}C) = 538 - 350C - 37,7Mn - 37,7Cr - 18,9Ni - 27Mo$	538
5	Nehrenberg	1946	$M_s (^{\circ}C) = 499 - 292C - 32,4Mn - 22Cr - 16,2Ni - 10,8Si - 10,8Mo$	499
6	Steven and Haynes	1956	$M_s (^{\circ}C) = 561 - 474C - 33Mn - 17Cr - 17Ni - 21Mo$	561
7	Andrews	1965	$M_s (^{\circ}C) = 539 - 423C - 30,4Mn - 12,1Cr - 17,7Ni - 7,5Mo$ (linear) $M_s (^{\circ}C) = 512 - 453C - 16,9Ni - 9,5Mo + 217(C)^2 - 71,5(C)(Mn) + 15Cr - 67,6(C)(Cr)$ (nonlinear)	539 512
8	Liu	1981	$M_s (^{\circ}C) = 550 - 361C - 39Mn - 35V - 20Cr - 17Ni - 10Cu - 5Mo - 5W + 16Co + 30Al$	550
9	Liu	1981	$M_s (^{\circ}C) = 538 - 317C - 33Mn - 28Cr - 17Ni - 11Si - 11Mo - 11W$ $M_s^{LM} (^{\circ}C) = 420 - 208,33C - 72,65N - 43,36N^2 - 16,08Ni + 0,7817Ni^2 - 0,02464Ni^3 - 2,473Cr - 33,428Mn + 1,296Mn^2 - 0,02167Mn^3 + 30,00Mo + 12,86Co - 0,2654Co^2 + 0,001547Co^3 - 7,18Cu - 16,28Ru + 1,72Ru^2 - 0,08117Ru^3$ ^a	538 420
10	Zhao	1992	$M_s^{LM} (^{\circ}C) = 540 - 356,25C - 260,64N - 24,65Ni + 1,36Ni^2 - 0,0384Ni^3 - 17,82Cr + 1,42Cr^2 - 47,59Mn + 2,25Mn^2 - 0,0415Mn^3 + 17,50Mo + 21,87Co - 0,468Co^2 + 0,00296Co^3 - 16,52Cu - 17,66Ru$ ^b	540
11	Zhao	1992		
12	Liu et al.	2000	$M_s (^{\circ}C) = 795 - 25,000C - 45Mn - 35V(Nb + Zr + Ti) - 30Cr - 20Ni - 16Mo - 8W - 5Si + 6Co + 15Al$ (for $C < 0,005$) $M_s (^{\circ}C) = 525 - 350(C - 0,005) - 45Mn - 35V(Nb + Zr + Ti) - 30Cr - 20Ni - 16Mo - 8W - 5Si + 6Co + 15Al$ (for $0,005 \leq C < 0,02$)	795 525

^aMs Temperatura para martensite geminada^bMs Temperatura para martensite de ripas

Fonte: (LIU et al., 2001).

A diferença entre M_S e M_F é de ordem de 200°C. Alguns autores sugerem um valor de 215°C. Na prática, não é possível obter uma transformação completa à temperatura ambiente para aços que contenham mais do que de 0,7% de C (CHARRE, 2004).

2.3.1 Estabilização térmica

A estabilização térmica da austenita foi estudada pela primeira vez em 1937, e desde então é um problema que desperta grande interesse (BLANTER; SEREBRENNIKOVA, 1972).

A estabilização térmica da austenita retida é uma característica comum da transformação martensítica atérmica. Este fenômeno ocorre se a temperatura de resfriamento é interrompida ou retardada, na faixa das temperaturas de M_S - M_F durante um intervalo de tempo, e se manifesta como um retardamento da transformação, quando o resfriamento subsequente é retomado. Um fator importante a ressaltar é que, em todas as temperaturas subsequentes, a quantidade de transformação é menor que a produzida pelo resfriamento direto (SINHA, 2003).

Mohanty (1995) inferiu na sua pesquisa que quando a austenita retida, após a têmpera, é estabilizada e, se for armazenada à temperatura ambiente por um determinado tempo, a formação da martensita a temperaturas abaixo de zero em aços carbono dependerão do tempo de espera antes de serem submetidos ao tratamento criogênico.

A formação da martensita durante o tratamento criogênico será mais eficaz se for efetuada antes do revenido. Recentemente o potencial de crescimento da martensita termicamente ativado foi reconhecido (VILLA;PANTLEON; SOMERS, 2014).

O mecanismo de estabilização térmica tem sido discutido por vários pesquisadores e (NISHIYAMA, 1978), sugeriu sete causas principais. Em termos simplificados, existem dois mecanismos principais que parecem ser responsáveis:

- Existe um impedimento à nucleação da fase martensita;
- Há predominantemente um impedimento ao crescimento de núcleos de martensita através de (a) a perda de mobilidade da interface austenita-martensita ou (b) o fortalecimento da matriz austenita residual. (MOHANTY, 1995)

Uma contribuição para a estabilização térmica, a temperaturas abaixo do ponto M_s , pode vir do relaxamento das tensões elásticas na matriz austenítica em torno das placas de martensita. O relaxamento das tensões no processo do resfriamento é devido à deformação microplástica com uma redistribuição de discordâncias em configurações com menor energia e alguma redistribuição de carbono (SCHASTLIVTSEV et al., 2014).

Villa et al. (2013) em seu estudo da formação de martensita ativada termicamente no aço AISI 52100 (% em peso: 0.96C, 1.60Cr, 0.10Ni, 0.28Mn, 0.13Si, 0.05Mo, 0.15Cu, Fe bal.), conclui que, depois da austenitização e da têmpera convencional a austenita retida é estabilizada quando é armazenada a temperatura ambiente. Observou também que o tratamento criogênico realizado imediatamente após a têmpera é, mas eficaz na redução do teor de AR.

A figura 8 mostra o efeito da variação da temperatura de ativação térmica (Ms_2) para início da transformação martensítica, depois de vários tempos de espera antes de serem levados ao tratamento criogênico. A taxa de resfriamento aplicada foi de 1,5 °C/min.

Figura 8 - Variação da temperatura Ms_2 em função a temperatura de tratamento criogênico e a percentagem de austenita retida.

Fonte: (VILLA; SOMERS, 2017)

Quanto maior o tempo de espera à temperatura ambiente, menor é Ms_2 . Após o reinício, a transformação progride a uma taxa que é amplamente independente do tempo de armazenamento. Evidentemente, o armazenamento do material à temperatura ambiente estabiliza a austenita afetando sua transformação em martensita (VILLA; SOMERS, 2017).

Até agora, o mecanismo por trás da ativação térmica da formação da martensita não é inteiramente revelado. Tradicionalmente, a ativação térmica é interpretada como a nucleação da martensita ativada termicamente, presumindo crescimento instantâneo dos núcleos em desenvolvimento até seu tamanho final (VILLA et al., 2013).

É possível reduzir ou remover completamente a austenita retida em aços temperados por meio do revenido. Entretanto, um dos principais métodos para diminuir a quantidade de austenita retida na estrutura de aço temperado é o tratamento criogênico. O tratamento criogênico reside na possibilidade de continuar o processo de transformação da austenita em martensita por meio de resfriamento mais profundo para a faixa de temperaturas negativas. Este método pode ser considerado como uma continuação da têmpera de aços contendo austenita retida (SCHASTLIVTSEV et al., 2014).

2.4 Tratamento criogênico

A criogenia é a ciência que aborda a produção e os efeitos de temperaturas muito baixas. A palavra se origina das palavras gregas "kryos" que significa "geada" e "genic" significa "produzir". Ao longo dos anos, o termo criogenia tem sido geralmente usado para referir-se a temperaturas abaixo de aproximadamente -150 °C (RADEBAUGH, 2002).

O tratamento de aços a temperaturas na faixa de -80°C a -120°C é geralmente suficiente para transformar completamente qualquer austenita retida na microestrutura temperada e tem sido amplamente utilizado para este fim por muitos anos. Exemplos incluem aços ferramentas, tais como AISI M2 e AISI D2; e estabilização de componentes, particularmente para a indústria aeroespacial e de produção de rolos. A estabilidade dimensional pode ser atribuída inteiramente à remoção da austenita retida, uma vez que elimina a alteração de volume de 4% quando as condições no ambiente operacional transformam a austenita em martensita (STRATTON, 2007). Efeito este já mencionado anteriormente.

2.4.1 Tipos de tratamento criogênico

Embora não haja ainda uma concordância ao respeito, podem-se classificar o tratamento criogênico em dois tipos:

- a) O tratamento criogênico raso (SCT): realizado entre -50°C e -100°C, após têmpera. Neste tratamento a austenita retida é reduzida e maior resistência ao desgaste é obtida nos aços ferramenta;
- b) O tratamento criogênico profundo (DCT): conduzido a temperaturas abaixo de

-125°C. (AKHBARIZADEH; SHAFYEI; GOLOZA, 2009), (ÇIÇEK et al., 2015).

2.5 Sistemas criogênicos

Um sistema criogénico é um equipamento que permite controlar a temperatura na faixa criogénica numa câmara, utilizando nitrogénio líquido ou hélio. Até o final dos anos 60, qualquer tentativa de realização de tratamento criogénico (CT) era feita por imersão direta em nitrogénio líquido, com o catastrófico resultado de quebrar os componentes. O sistema de tratamento criogénico foi desenvolvido no final da década de 1960, e posteriormente melhorado com um controle de realimentação de temperatura na taxa de resfriamento e aquecimento (BALDISSERA e C.DELPRETE, 2008).

Os três sistemas de resfriamento mais importantes são:

- Trocador de calor: o nitrogénio líquido flui através de um trocador de calor e o gás refrigerado de saída é difundido dentro da câmara por um ventilador. Não há contato entre o nitrogénio e as amostras;
- Nebulização direta: o nitrogénio líquido é nebulizado diretamente na câmara ou em uma cavidade ao redor da câmara. Um ventilador permite obter uma temperatura com distribuição homogênea; o nitrogénio líquido é disperso em torno das amostras;
- Imersão gradual: as amostras são imersas no nitrogénio líquido por um tempo específico, então elas são extraídas e gradualmente levadas de volta à temperatura ambiente por meio de um fluxo de ar controlado pela temperatura.

Outro tipo de sistema de resfriamento é o denominado "Sistema Híbrido", que combina nebulização direta e imersão gradual durante diferentes fases do processo de resfriamento, de modo a reduzir o consumo de nitrogénio líquido.

A figura 9 mostra o layout de um sistema¹ criogénico de nebulização direta. A unidade de controle (CU) recebe as informações de temperatura do sensor (S) colocado na câmara (C), o (CU) opera na eletroválvula (EV) que regula o fluxo de

¹ Empresa Vari-Cold de Cryotron, Canadá

nitrogênio líquido através dos injetores (I). O ventilador (F), que é controlado por um motor elétrico (E), ajuda a difundir o nitrogênio de forma homogênea (BALDISSERA; C.DELPRETE, 2008).

Figura 9 - Esquema de um crio-sistema de nebulização direta.

Fonte: (BALDISSERA; C.DELPRETE, 2008).

2.6 Parâmetros do tratamento criogênico

O tratamento criogênico deve ser feito em observância aos parâmetros estabelecidos previamente para que ele seja bem sucedido. O importante é desenvolver ciclos adequados para obter os benefícios. Além da completa transformação de austenita em martensita, obteremos melhoria nas propriedades mecânicas, tais como dureza, tenacidade, estabilidade dimensional, resistência à fadiga, estresse residual e propriedades tribológicas como o coeficiente de fricção e a resistência ao desgaste (KUMAR, et al., 2017).

A figura 10 mostra um ciclo típico; o processo parece simples e tudo o que se tem a fazer é resfriar o material até cerca de -196°C e aquecer novamente, mas sabe-se que o tratamento térmico requer habilidade, experiência e atenção rígida aos parâmetros do processo.

Figura 3 - Variações de temperaturas durante o tratamento criogênico.

Fonte: Próprio autor

Os parâmetros básicos num processo de tratamento criogênico são os seguintes: (KUMAR, et al., 2017)

Velocidade de resfriamento

A rampa de descida até a temperatura desejada é crítica e, uma parte importante do processo. Se a rampa de descida for demasiado rápida, é possível induzir tensões residuais e fissuras na peça, assim os tempos típicos de descida estão na faixa de quatro a dez horas.

Tempo de imersão

O tempo de espera no banho de imersão é quando a maior parte do processo está acontecendo. Isto é, onde as mudanças microestruturais estão sendo feitas. Como a temperatura é muito baixa (-196°C), pode-se supor que as mudanças estão acontecendo muito lentamente, portanto os tempos de espera típicos estão na faixa de 1 a 30 horas. Este parâmetro depende do volume da peça e quanto tempo deseja-se encharcar e atingir o centro da peça na temperatura de imersão. Por esta razão, às vezes é necessário coordenar o tempo de descida da rampa com o tempo de espera (KUMAR et al., 2017).

Enquanto ocorre a transformação da estrutura do material de austenita em martensita, o período de imersão deve ser otimizado para aumentar a eficiência da resistência ao desgaste e reduzir o custo do tratamento criogênico.

Velocidade de aquecimento

Os tempos da temperatura de aquecimento na rampa de subida também são importantes, pois é possível danificar o material ou peça nesta etapa. Os tempos típicos de rampa estão entre dez a vinte horas (KUMAR et al., 2017).

Temperatura de revenimento

A temperatura da rampa do revenido depende de uma boa prática de tratamento térmico. É necessário lembrar que se precisa revenir a peça da martensita primária que se formou como parte do processo do tratamento térmico.

A martensita primária pode ser revenida desde 130°C até 600°C, dependendo do resultado de dureza final que se deseja estabelecer ao componente de aço.

Tempo de revenido

O tempo de retenção da temperatura depende em grande parte do material. Geralmente entre 1,5h - 2h para todas as peças, mesmo para peças de grandes dimensões é suficiente. Geralmente o processo de revenido é feito após o tratamento criogênico, que é realizado principalmente para remover as tensões internas na amostra, que ocorrem devido ao excesso de resfriamento no tratamento criogênico (KUMAR et al., 2017).

Temperatura de resfriamento no revenido

Geralmente deixa-se resfriar a temperatura ambiente, com ajuda de ar forçado (KUMAR et al., 2017).

2.7 Aspectos metalúrgicos do mecanismo de tratamento criogênico

A maioria dos pesquisadores demonstrou que o tratamento criogênico promove a transformação completa da austenita retida em martensita em temperaturas criogênicas, com resultados na melhora de resistência ao desgaste. Na sequência

uma breve descrição dos mecanismos envolvidos no tratamento criogênico será fornecida.

2.7.1 Transformação da austenita retida em martensita

Pesquisas mostram que, durante o processamento do tratamento criogênico, a transformação da austenita em martensita no sistema Fe-C é de natureza atérmica (RAY; DAS, 2016).

No entanto, Gavriljuk et al. (2013) observaram transformação isotérmica de austenita em martensita para aços de alta-liga e de alto carbono. Foi relatado que a transformação isotérmica da austenita ocorre em temperaturas inferiores a -100°C , e a cinética isotérmica máxima são observadas em torno de -150°C , mas também a transformação continua em temperaturas superiores a -196°C , devido à relação, entre a energia para transformação proporcional à diminuição da temperatura, e a ativação térmica necessária para a transformação isotérmica.

Além disso, a diminuição da tetragonalidade da martensita após a transformação martensítica isotérmica a baixa temperatura é explicada em termos da captura de átomos de carbono pelo escorregamento das discordâncias durante a deformação plástica (GAVRILJUK et al., 2013).

Meng et al.(1994) demonstraram os resultados de sua pesquisa na figura 11 onde a fração volumétrica de austenita retida no final do tratamento térmico convencional em uma liga de aço de ferramenta (% em peso composição :1.44C, 0.3Si, 0.4Mn, 12.2Cr, 0.84Mo, 0.43V, 0.022P e 0.008S) é de 12%, e 6% após o tratamento criogênico a -180°C , mostrando assim a efetividade do banho criogênico.

Figura 4- Fração de volume de austenita retida em função da temperatura de tratamento criogênico.

Fonte: (MENG et al., 1994)

O efeito do tratamento criogênico em temperaturas de (-90°C, -120°C, -150°C durante 25 minutos e -90°C, -150°C durante 24 horas) após a austenitização a 1070°C num aço AISI D2 resultou numa transformação da austenita retida cerca de 6% a 10% maior em comparação ao tratamento térmico convencional. Todos os ciclos de tratamento criogênico reduziram a austenita retida presente na amostra (SURBERG; STRATTON; LINGENHÖLE, 2009).

Collins e Dormer (1997) confirmaram também no aço AISI D2, o efeito bem conhecido de transformar a austenita retida em martensita, com o consequente aumento da dureza, tenacidade e resistência ao desgaste, durante o tratamento criogênico.

Kalsi² et al. (2010 p. 1089 apud Wang et al. 2009, p. 3236–3240) compararam o resfriamento ao ar e o resfriamento criogênico do metal após da austenitização em diferentes temperaturas. Eles concluíram que o resfriamento criogênico é de grande ajuda na redução da austenita retida quando submetidos ao tratamento térmico, com efeito, mais pronunciado para temperaturas de austenitização maiores, como mostrado na figura 12.

² Kalsi et al. Cryogenic Treatment of Tool Materials: A Review, Materials and Manufacturing Processes, 25: 1077–1100, 2010

Figura 12 - Conteúdo de austenita retida em diferentes estados tratados termicamente.

Fonte: (KALSI et al., 2010).

As temperaturas usuais de tratamento estão na faixa de -70°C para aços de baixa liga e até -150°C para aços de alta liga. O tratamento deve ser seguido por um ciclo de revenido, como após qualquer ciclo de tratamento criogênico, para assegurar que não permaneça nenhuma martensita frágil e não revenida quando a peça for colocada em serviço. (SURBERG, STRATTON e LINGENHÖLE, 2009).

Experimentos em aços ferramenta AISI D2 usando várias combinações de tratamentos criogênicos (-90°C , -120°C , -150°C durante 25 minutos e -90°C , -150°C durante 24 horas). O revenido a (520°C e 540°C) e austenitização (1030°C e 1070°C) foram feitas, os resultados respeito ao efeito do tratamento criogênico na austenita retida em o aço AISI D2 são mostradas na figura 13 (SURBERG, STRATTON e LINGENHÖLE, 2009).

Figura 5 - O efeito do tratamento criogênico na austenita retida em o aço AISI D2.

Fonte: (SURBERG, STRATTON e LINGENHÖLE, 2009).

O tratamento criogênico a -120°C permite reduzir o tratamento pós-endurecimento (múltiplos revenidos) a um tratamento criogênico curto seguido por um único revenido, sendo este, suficiente para converter toda a austenita retida em martensita, economizando tempo e custo. Sendo que o ciclo do tratamento criogênico encurtada não afeta a microestrutura, a resistência à fratura ou a distorção e pode aumentar ligeiramente a dureza final para altas temperaturas de austenitização (SURBERG, STRATTON e LINGENHÖLE, 2009).

Quando se opta pelo tratamento térmico convencional, a transformação completa de austenita em martensita é geralmente desejada antes do revenimento. De um ponto de vista prático, no entanto, as condições variam amplamente, e 100% de transformação raramente, é obtido. Em muitas situações onde é um requisito de aplicação, austenita retida são consideradas benéficas e, neste caso, o tratamento criogênico não deverá ser aplicado (ASM HANDBOOK, 1991).

Na figura 14, se observa as curvas com percentagens de austenita retida para a liga tratada convencionalmente e tratada criogenicamente. Os resultados mostram que, o tratamento criogênico, promove a transformação da austenita retida em martensita (YANG et al., 2006).

Figura 6 - Conteúdo de austenita retida da liga depois de ser tratada convencionalmente e tratada criogenicamente.

Fonte: (YANG et al., 2006).

Todos os tratamentos criogênicos reduziram a austenita retida presente na microestrutura. A uma temperatura de austenitização mais elevada (1070°C) esta vantagem pode ser retida por um único revenimento, de modo que após qualquer tratamento criogênico seguido de uma única revenido, as amostras apresentam menos de 1% de austenita. Revenido triplo não produziu qualquer melhoria adicional na austenita retida. (SURBERG, STRATTON e LINGENHÖLE, 2009).

Assim o efeito da temperatura de austenitização na dureza submetido ao tratamento criogênico é ilustrado na figura 15 conforme esperado ao aumentar a temperatura de austenitização, há um aumento na dureza. Após o tratamento criogênico, o pico de dureza é maior e ocorre a uma temperatura de austenitização mais elevada. Todas as amostras foram revenidas na temperatura de 200°C.

Figura 7 - Efeito da temperatura criogênica sobre a dureza do aço ferramenta AISI D2 após a austenitização a várias temperaturas.

Fonte: (D.N. COLLINS, 1997).

Das et al (2007) em sua pesquisa observou, um aumento de 5% na dureza do aço D2 que pode ser atribuído à transformação completa da austenita em martensita. Outro parâmetro estudado foi o tempo de retenção à temperatura criogênica, que neste trabalho foi de 36 a 84 horas. Os resultados mostraram que não houve alterações significativas nos valores de dureza. Possivelmente, acima de 36 horas a taxa de aumento na densidade de carbonetos mais finos é muito baixa.

2.7.2 Precipitação de finos Carbonetos-eta (η)

Muitos pesquisadores afirmam que o tratamento criogênico facilita a formação de carbonetos-eta (carbonetos- η) na martensita, melhorando assim a resistência ao desgaste, durante o tratamento criogênico, sendo que este mecanismo de precipitação tem sido explicado por várias teorias (PAULIN, 1992), (MENG, et al., 1994), (COLLINS, 1996), (YUN, XIAOPING e HONGSHEN, 1998).

Um dos trabalhos, mais citados neste assunto é de Meng et al. (1994) que propuseram que o mecanismo dominante para aumentar o desgaste em aços

ferramenta é a formação de carbonetos- η (eta). Suas conclusões foram que o mecanismo de formação de carbonetos- η é o seguinte: os átomos de ferro ou os substitucionais se expandem e contraem, e os átomos de carbono mudam ligeiramente devido à deformação da rede como resultado do tratamento criogênico. Esse mecanismo pelo qual o tratamento criogênico contribui para a resistência ao desgaste é por meio da precipitação de carbonetos- η finos, o que melhora a resistência e a dureza da matriz martensítica, e não pela remoção da austenita retida.

Segundo Collins (1996) é possível que durante o resfriamento contínuo haja um aumento da energia de deformação do material, devido à contração da rede cristalina desestabilizando a martensita e afetando as discordâncias inerentes desta fase. De acordo com esta teoria, os átomos de carbono existente na martensita migram para estas discordâncias e após o aquecimento subsequente até ou acima da temperatura ambiente, estes locais atuam como núcleos para a formação das partículas finas de carboneto observadas em aços tratados criogenicamente.

Mas esta teoria foi refutada por Tyshchenko et al. (2010) que demonstraram a impossibilidade de que, em temperaturas criogênicas (abaixo de -50°C) houvesse a difusão do carbono dissolvido na martensita e portanto, eles não poderiam migrar para as discordâncias para a formação de segregações de carbono que serviriam de núcleos para a subsequente precipitação de carbonetos- η durante o processo.

De acordo com esta pesquisa, a concentração de átomos de carbono durante o tratamento criogênico se deve à austenita que não se transformou durante a têmpera até à temperatura ambiente e que gerou martensita, e que durante as fases iniciais do tratamento criogênico produz um nível de distorção ou deformação que gera o movimento das discordâncias. Essas discordâncias, durante o seu movimento, iriam capturar os estáticos átomos de carbono intersticiais da martensita. Posteriormente, durante o envelhecimento, estes núcleos de carbono iriam propagar para o crescimento de nano-carbonetos. Estes carbonetos finos seriam a causa do aumento a resistência ao desgaste e fadiga do material (TYSHCHENKO et al., 2010).

Várias investigações posteriores não foram capazes de detectar a presença de carbonetos- η em aços ferramenta, submetidos ao tratamento criogênico. Isto é

esperado porque o carboneto- η é um carboneto de transição e, portanto, dissolve-se ou é convertido em carboneto estável θ (Fe_3C) ou carbonetos de liga.

Entretanto, está estabelecido que o ciclo do tratamento criogênico diminuisse a tetragonalidade da martensita e, por sua vez, eleva a tenacidade da matriz de martensita revenida e também não altera a natureza dos carbonetos para um determinado material. Várias investigações sistemáticas nos últimos anos ajudaram a concluir que o aumento das propriedades dos aços ferramenta por tratamento criogênico se deve a uma modificação das características dos carbonetos secundários, além da completa transformação da austenita em martensita (RAY; DAS, 2016).

3 Materiais e métodos

3.1 Material

O aço AISI D2³ (Cryodur 2379) foi fornecido no estado recozido na forma de barras cilíndricas com 13 mm de diâmetro, e dois chapas de 140 x 140 x 12 mm.

3.1.1 Corpos de Prova

Os corpos de prova tipo Charpy do aço AISI D2 foram retirados das chapas na direção longitudinal ao sentido de laminação do material, como ilustra a figura 16. Cabe comentar que a posição de retirada e o posicionamento do entalhe impactam nos resultados obtidos.

Figura 16 - Orientação dos corpos-de-prova em relação ao sentido de laminação do material.

Fonte: (MAGNABOSCO: ROSSETO, 1999).

O principal fator contribuinte para a anisotropia das propriedades mecânicas do aço é a presença de inclusões não metálicas que atuam como iniciadoras de fratura. Daí a importância da retirada dos corpos de prova do material (BAPTISTA e BRITO, 2002).

As propriedades de ductilidade, tenacidade e limite de fadiga são menores na direção transversal que na direção longitudinal, o mesmo não ocorrendo com os limites de escoamento e de resistência, que apresentam valores praticamente iguais.

³ Fornecido pela empresa SCHMOLZ+BICKENBACH, que é especificado como Cryodur 2379.

Isto se deve ao alinhamento de inclusões, na direção longitudinal de impurezas segregadas e de outros microconstituintes. O grau de deformação a quente e a estrutura bruta de solidificação do material também contribuem. (BAPTISTA; BRITO, 2002).

3.2 Tratamentos térmicos

Para a realização do trabalho foram especificadas dezessete condições de tratamento térmico nas quais as amostras de aço para trabalho a frio AISI D2 foram submetidas, associando diferentes tipos de ciclos de tratamento criogênico a partir da temperatura de austenitização de 1050°C, estabelecido pela Empresa ISOFLAMA, com a finalidade de obter melhores resultados sob o ponto de vista de propriedades mecânicas, nessa temperatura maior à usada geralmente pela empresa sendo este 1030°C. A tabela 6 ilustra os diferentes ciclos de tratamento impostos aos corpos de provas.

Tabela 6 - Ciclos de tratamento térmico aplicados aos corpos de prova do aço AISI D2.

CPs	Têmpera em forno a vácuo	Tratamento criogênico			Revenido	
Corpos de prova		T°	Tempo de imersão (h)	Tempo de espera (h)	Quantidade	T°
A	1050 °C	Tratamento convencional			2	530 °C
B	1050 °C	-125°C	4	0,0	1	530 °C
C	1050 °C	-125°C	4	0,0	2	530 °C
D	1050 °C	-125°C	4	24,0	1	530 °C
E	1050 °C	-125°C	4	24,0	2	530 °C
F	1050 °C	-125°C	12	0,0	1	530 °C
G	1050 °C	-125°C	12	0,0	2	530 °C
H	1050 °C	-125°C	12	24,0	1	530 °C
I	1050 °C	-125°C	12	24,0	2	530 °C
J	1050 °C	-125°C	4	0,0	1	200 °C
K	1050 °C	-125°C	4	0,0	2	200 °C
L	1050 °C	-125°C	4	24,0	1	200 °C
M	1050 °C	-125°C	4	24,0	2	200 °C
N	1050 °C	-125°C	12	0,0	1	200 °C
O	1050 °C	-125°C	12	0,0	2	200 °C
P	1050 °C	-125°C	12	24,0	1	200 °C
Q	1050 °C	-125°C	12	24,0	2	200 °C

A figura 17 mostra o tratamento criogênico foi feito com tempo de imersão ou encharque de 4 e 12 horas sem tempo de espera. A figura 18 detalha de forma esquemática os ciclos de tratamentos térmicos empregados com um tempo de espera de 24 horas (entre o final da têmpera e início do revenido). Além do tratamento convencional com preaquecimento nas temperaturas de 650°C e 850°C.

Figura 17 - Ciclos de tratamentos térmicos sem tempo de espera para o aço AISI D2.

Fonte: Próprio autor.

Figura 18 - Ciclos de tratamentos térmicos com tempo de espera de 24 h para o aço AISI D2.

Fonte: Próprio autor.

3.3 Austenitização e têmpera

Os tratamentos foram realizados em forno a vácuo da SECOWARWICK a pressão de 5 bar a temperatura de austenitização de 1050 °C, conforme a tabela 7.

Tabela 7 - Condições de austenitização e têmpera do aço ferramenta AISI D2.

Material	Temperatura e tempo	Taxa de aquecimento	Meio de resfriamento
Aço AISI D2	1050 °C, 45 min	27 °C/min	Gás nitrogênio

Fonte: Próprio autor.

No total, foram austenitizadas e temperadas 85 amostras. Após a têmpera foi retirada uma amostra na condição somente temperada. Também foram retiradas amostras depois de serem submetidas ao tratamento criogênico após 4 e 12 horas de encharque sem serem levados a etapa de revenimento e as demais foram divididas para as dezessete condições mostradas na tabela 7.

A figura 19 ilustra a forno a vácuo usado.

Figura 19 - Forno utilizado para austenitização e têmpera dos corpos de prova.

Fonte: ISOFLAMA.

3.4 Análises microestrutural

Para a análise microestrutural do aço ferramenta AISI D2, as amostras embutidas foram lixadas e polidas usando as técnicas convencionais de preparação metalográfica, e o ataque químico foi feito com reagente Villela 2%. (Composição: 0,5 ml ácido pícrico, 2,5 ml HCl, 50 ml.).

Os ensaios metalográficos foram realizados inicialmente por microscopia óptica convencional, visando obter uma visão geral do tratamento térmico realizado. Posteriormente, as amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) visando análises complementares.

3.5 Difração de raios X

As análises por difratometria de raios X foram feitas no equipamento RIGAKU ROTAFLEX modelo Ru200B, que é pertencente à Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP), operando com anodo de cobre e monocromador de grafite para filtrar ruídos provenientes de outros comprimentos de onda.

Foi utilizado uma voltagem de 40 Kv e corrente de 60 mA. A superfície metálica das amostras foi polida até lixa de grão 1000 e acomodado em porta amostra para medida de amostra solida. ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ comprimento de onda do Cu).

Para a obtenção dos diagramas de difração utilizou-se como parâmetros de operação um intervalo angular de $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ e velocidade de varredura angular de $2^\circ/\text{minuto}$. As ordenadas dos espectros referem-se a contagem por segundo (CPS) e representam uma intensidade relativa. Esta intensidade tem pequenas variações de uma amostra para outra, dependendo da posição (inclinação) em que o raio incide na superfície do corpo-de-prova.

O processamento dos dados de difração de raios X foi feito utilizando o software MAUD (Material Analysis Using Diffraction). Para o refinamento usou-se o método de Rietveld que usa a aproximação dos mínimos quadrados.

3.6 Dureza Rockwell

A caracterização do aço ferramenta para trabalho a frio em termos de

propriedades mecânicas foi realizada por meio de ensaios de dureza Rockwell, usando-se durômetro universal marca LECO. As amostras do aço AISI D2 tratadas nas dezessete condições descritas anteriormente, foram submetidas ao ensaio de dureza Rockwell C após o polimento da superfície das mesmas. A carga utilizada para o ensaio foi 150 kg, com uma pré-carrega de 10 Kg e penetrador cônico de diamante (penetrador de Brale).

Foram feitas cinco medições nos corpos de provas, usando a norma brasileira ABNT NBR NM ISO 6508-1: 2008.

3.7 Tenacidade ao impacto

Os corpos de prova foram preparados mediante usinagem de acordo com a norma ASTM E23 - Figura 20 (Métodos de teste padrão para ensaios de impacto em barras entalhadas de materiais metálicos); e foram levadas ao processo de tratamento térmico convencional e criogênico sem entalhe com a finalidade de evitar empenamento ou fissurações em os corpos de prova. Depois de realizados os tratamentos térmicos de têmpera e criogenia foram feitos os entalhes por eletro erosão.

Por terem valores de resistência ao impacto muito baixo os corpos de prova tipo Charpy com entalhe tipo V, foram feitos num equipamento instrumentado utilizado para ensaios de impacto de materiais poliméricos, para o qual foram adaptadas as garras de fixação dos corpos de prova do equipamento.

Este teste pode ser também realizado em corpos de prova sem entalhe, com dimensões 7 x 10 x 55 mm segundo NADCA (North American Die Casting Association). Esta opção é usada devido à baixa tenacidade do material.

Figura 20 - Corpos de prova para ensaios de impacto Charpy tipo A.

Fonte: (ASTM INTERNATIONAL, 2012).

Os ensaios foram realizados seguindo a norma ASTM E23, no laboratório de ensaios mecânicos da Universidade Federal de São Carlos, com equipamento instrumentado marca CEAST, modelo RESIL 25R, com martelo de 6J e atrito de 0,024J mostrado na figura 21.

Figura 21 - Equipamento de impacto instrumentado marca CEAST.

Fonte: Laboratórios da UFSCAR - Departamento DEMA.

Os corpos de prova foram alfabeticamente identificados na superfície da face, todos os testes de impacto foram realizados à temperatura de $22 \pm 1^\circ\text{C}$.

3.8 Tratamento criogênico

O tratamento criogênico foi realizado numa empresa⁴ especializada em tratamentos térmicos, utilizando vapor de nitrogênio líquido como meio de resfriamento. Todo o processo, ou seja, a taxa de resfriamento, manutenção na temperatura de tratamento criogênico e aquecimento até a temperatura ambiente é controlado por software e hardware específico desenvolvido pela empresa.

O nitrogênio líquido é armazenado em tanques de armazenamento e com ajuda de linhas de transferência, é direcionado para um cilindro. O suprimento de nitrogênio líquido é operado com a ajuda de válvulas solenóide. Dentro da câmara o resfriamento foi gradual a uma taxa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, iniciando-se de a temperatura ambiente até atingir a temperatura criogênica de -125°C onde os corpos de prova permaneceram imersos por 4 e 12 horas, nessa temperatura.

⁴ Empresa ISOFLAMA INDÚSTRIA E COMERCIO DE EQUIPAMENTOS LTDA.

A taxa de aquecimento também foi gradualmente a uma taxa de 2°C/min, até alcançar a temperatura ambiente, para logo serem submetidas a etapa de revenido.

3.9 Revenido

A tabela 8 indica os ciclos térmicos usados no revenimento das amostras do aço ferramenta AISI D2.

Tabela 8 - Condições de revenimento do aço ferramenta AISI D2.

Material	Temperatura	Resfriamento	Tempo/duplo revenido
Aço AISI D2	200°C	Ar	2 h
Aço AISI D2	530°C	Ar	2 h

Fonte: Próprio autor.

As temperaturas de revenimento indicadas na tabela 9 foram usadas por recomendações, da Empresa ISOFLAMA assim como a temperatura de austenitização. Nessas condições estima-se que a dureza final fique entre 58 e 60 HRC, segundo os fabricantes (SCHOLMZBICKENBACH, 2011).

As temperaturas de revenimento devem ser escolhidas, conforme a dureza desejada. Para peças maiores que 70 mm, deve-se calcular o tempo em função de sua dimensão. Considerar 1 hora para cada polegada de espessura (KALSI, et al., 2010).

4 Resultados e discussões

4.1 Composição química do aço ferramenta AISI D2

A análise química do material foi realizada por espectrometria de emissão óptica, pela empresa MIB (Instituto de Materiais do Brasil) com resultados reportados em percentagem em peso resultando nos valores apresentados na tabela 9. Os resultados foram comparados com os valores nominais segundo a norma brasileira ABNT NBR NM 122-1, indicando que o aço em questão pode ser classificado como AISI D2.

Tabela 9 - Composição química (% em massa) do aço AISI D2.

Aço AISI D2	C	P	S	Cr	Si	Mn	Mo	V	Fe
Nominal	1,40- 1,60	0,03 Max.	0,03 Max.	11,0- 13,0	0,10- 0,60	0,20- 0,60	0,70- 1,20	0,5- 1,10	Bal.
Cryodur 2379	1,37	0,02	0,01	13,86	0,29	0,31	1,15	0,69	Bal

Fonte: Próprio autor.

4.2 Aço ferramenta AISI D2: estado como recebido

Na tabela 10 é apresentado o resultado médio dos ensaios de dureza do aço AISI D2. A medição foi feita na escala Brinell, mostrando que o material no estado como recebido não apresenta endurecimento por tratamento térmico.

Tabela 10 – Dureza do aço ferramenta no estado inicial, como recebido.

Dureza Brinell (HB)	Dureza Rockwell C
200,1 ± 1,5	15,0

Fonte: Próprio autor.

Na figura 22 é apresentada a imagem obtida por meio de microscopia ótica (MO) da amostra no estado como recebido. A princípio, essa imagem está de acordo com o resultado de dureza apresentado, típico do material sem a presença de estrutura martensítica. Verifica-se a ocorrência de uma microestrutura com morfologia globular que é composta de carbonetos pequenos e grandes possuindo diferentes formatos e tamanhos todos distribuídos na matriz ferrítica.

Na imagem, correspondente à amostra de uma barra, pôde-se observar que todos os carbonetos encontram-se distribuídos de forma dispersa. Neste caso deve-se esperar que o aço AISI D2 terá as mesmas propriedades mecânicas em todas as direções.

Figura 22 - Microestrutura de barra no estado como recebido do aço AISI D2 observado em microscópio óptico Aumento 500X.

Fonte: Próprio autor.

Na figura 23, a amostra correspondente às chapas, observa-se que os carbonetos encontram-se alinhados em forma de bandas em direção da conformação, onde os carbonetos secundários e os carbonetos eutéticos tipo M_7C_3 estão na forma de partículas isoladas anisotropicamente.

Figura 23- Microestrutura da chapa no estado como recebido do aço AISI D2 observado em microscópio óptico Aumento 500X.

Fonte: Próprio autor.

É importante salientar que, na conformação por laminação a quente do aço, a estrutura de carbonetos eutéticos é quebrada, sendo a intensidade desta quebra proporcional ao grau de deformação. Isso quer dizer que, quanto maior o grau de deformação, maior será a intensidade de quebra da rede e, portanto, menor será o tamanho final dos carbonetos e melhor sua distribuição. Esta redistribuição de carbonetos é responsável pela forte anisotropia de propriedades entre as direções longitudinal e transversal do aço (FARINA, 2011)

4.3 Tratamento convencional

O endurecimento do aço leva a uma alteração na sua estrutura. Quando o aço é aquecido à temperatura austenítica e repentinamente temperado, a estrutura martensítica é formada, que é muito forte e frágil. Há uma grande preocupação com a estabilidade dimensional e descarbonetação do material, estas são as razões pela qual os corpos de prova de aço ferramenta AISI D2 foram temperadas em fornos a

vácuo, com resfriamento de gás nitrogênio a 5 bar de pressão, conforme aos ciclos de tratamento térmico estabelecidos.

A figura 24 compara a microestrutura dos corpos de prova do aço AISI D2, observada no MEV. A figura 22 (a) mostra a microestrutura no estado como recebido, onde os carbonetos são de grandes dimensões numa matriz ferrítica. A figura 22 (b) mostra uma microestrutura temperada desde uma temperatura de austenitização de 1050°C e duplo revenido a 530°C, onde o material é composto por carbonetos de diferentes tamanhos, porém mais homogêneos distribuídos numa matriz martensítica junto à austenita retida. Observa-se que o tamanho dos carbonetos em ambos os casos são muito diferentes, indicando que os carbonetos são parcialmente dissolvidos por ocasião da austenitização. As análises de difração indicam que esses carbonetos são do tipo M_7C_3 .

Figura 24 - (a) Microestrutura em estado recozido do aço AISI D2. (b) Microestrutura com tratamento convencional a 1050°C do aço AISI D2.

Fonte: Próprio autor.

4.4 Avaliação da percentagem de AR por DRX

A tabela 11 compara os valores dos resultados de fração volumétrica de austenita retida do tratamento térmico convencional com temperatura de austenitização de 1050°C, revenimento duplo a 530°C e tratamento criogênico de 4 e 12 h, anterior ao revenido.

Nesta medição buscaram-se analisar a influência do tempo de imersão em temperaturas criogênicas na percentagem de AR transformada.

Tabela 11 - Austenita retida do aço AISI D2.

Código dos Corpos de prova	Ciclos de tratamentos térmicos	Austenita retida (% Vol.)
A	Tratamento térmico convencional	$2,2 \pm 0,2$
C	Tratamento criogênico 4h.	$1,03 \pm 0,3$
G	Tratamento criogênico 12h.	$0,51 \pm 0,01$

Fonte: Próprio autor.

A figura 25 ilustra a variação do conteúdo de AR nos corpos de prova submetidos ao tratamento convencional e o tratamento criogênico com tempos de imersão de 4 e 12 horas.

Figura 25 - Austenita retida, do tratamento térmico convencional e tratamento criogênico de 4 e 12 h.

Fonte: Próprio autor.

Embora os valores de AR sejam baixos, foi possível quantificar uma redução gradual de AR quando a criogenia foi introduzida e o tempo de imersão aumentado. Os valores de AR foram calculados mediante o software MAUD pelo refinamento dos dados mediante o método Rietveld, os dados usados foram da difração de raios X dos corpos de prova do aço AISI D2.

Observa-se claramente a influencia do parâmetro do tempo de imersão, no ciclo do tratamento criogênico, respeito a diminuição da quantidade de AR a maior tempo de imersão nos corpos de prova do aço AISI D2.

A figura 26 mostra os perfis de difração de raios X das amostras com tratamento térmico convencional (picos cor preta), tratamento criogênico de 4h após a têmpera (picos de cor vermelho) e tratamento criogênico de 4h após de 24h de espera (picos de cor azul). Nelas mostram-se as diferentes fases presentes e tipos de carbonetos, assim como, picos de austenita e martensita em diferentes planos de difração (hkl), bem como, os picos dos carbonetos M_7C_3 , $M_{23}C_6$.

As análises de difração de raios-X revelam que o conteúdo de austenita retida em amostras tratadas termicamente convencionais é $2,2 \pm 0,2$ %vol. contra $0,51 \pm 0,01$ % vol. em amostras tratadas criogenicamente, sendo que a mesma está no limite de detecção da austenita. Estas observações ajudam a inferir que a incorporação de tratamento criogênico imediatamente após a têmpera convencional conduz a quase total redução ou remoção da austenita retida. A quantidade da austenita retida removida depende do maior tempo de imersão das amostras submetidas ao tratamento criogênico (A. KOKOSZA, 2005).

Figura 26 - Perfis de difração de raios-X (a) amostras com tratamento térmico convencional, (b) tratamento criogênico de 4h após a têmpera e (c) tratamento criogênico de 4h após de 24h de espera.

Fonte: Próprio autor.

A quantidade de austenita estabilizada durante o ciclo térmico de austenitização é o fator determinante para obtenção de baixos valores de dureza e tenacidade. Dessa forma, verificou-se o efeito dos parâmetros como: a temperatura de austenitização e tempo de imersão do ciclo térmico na percentagem de austenita retida.

Todos os tratamentos criogênicos reduziram a austenita retida presente na amostra, na têmpera com temperatura de austenitização de 1050 °C. Esta discussão trata de explicar as práticas utilizadas no tratamento criogênico do aço e apresenta alguns dos resultados para melhorar as propriedades do aço.

Observa-se na figura 27 o efeito da estabilização térmica da austenita retida no processo do tratamento térmico do aço ferramenta AISI D2, obtendo-se percentagens maiores de austenita retida na microestrutura dos corpos de prova, naqueles que foram submetidos ao tratamento térmico após de um tempo de espera de 24 horas. Comparando-se o volume de austenita retida, as amostras com tratamento criogênico de 4h com e sem tempo de espera apresentam valores de 1,5 e 1,0% respetivamente. Observa-se também similarmente que as amostras com tratamento criogênico de 12h, sem tempo de espera, apresentaram menor volume de austenita retida, com um valor de 0,5%, comparado ao 1% com a amostra tratada após um tempo de espera de 24 h.

Figura 27 - Variação da fração volumétrica da austenita retida após de 24h de espera.

Fonte: Próprio autor.

Portanto, a quantidade de austenita retida é menor se o tratamento criogênico for realizado após a têmpera, e é proporcional ao tempo de encharque, sendo que a maior tempo de imersão menor será o percentagem de volume de AR nas amostras do aço AISI D2.

4.5 Variação da dureza (HRC)

Os valores de HRC de todas as amostras examinadas foram obtidos após o processo de tratamento térmico convencional e tratamento criogênico. Os resultados

são mostrados na tabela 12 o que revelam em escala macro como o processo de endurecimento, afeta a propriedade mecânica da dureza do material.

Tabela 12 – Resultados dos ensaios de dureza Rockwell C do aço AISI D2.

	Ciclos de Trat. térmicos	Media (HRC)	Desvio Padrão
Convencional	A	57,84	0,296
Revenimento simples e duplo a 530°C	B	58,72	0,443
	C	57,76	0,461
	D	59,02	0,192
	E	56,66	0,151
	F	57,72	0,164
	G	56,64	0,194
	H	59,02	0,370
	I	55,62	0,109
Revenimento simples e duplo a 200°C	J	63,80	0,234
	K	63,06	0,219
	L	64,14	0,270
	M	63,26	0,151
	N	59,06	0,194
	O	63,22	0,238
	P	63,86	0,296
	Q	63,30	0,282

Fonte: Próprio autor.

De acordo com os resultados, é claro que o aço ferramenta AISI D2 tratado convencionalmente tem dureza similar em comparação com amostras tratadas criogenicamente em temperaturas de revenimento de 530°C. As amostras tratadas com temperatura de revenimento a 200°C apresentaram a maior dureza devido à que não se produz um reajustamento interno no alívio de tensões. No entanto, a amostra tratada criogenicamente com período de 12h de imersão mostra apenas um aumento de dureza comparado à amostra de 4h de imersão.

A tabela 12 mostra os valores dos resultados das medições de dureza (HRC) para o aço ferramenta AISI D2, temperado por resfriamento com gás nitrogênio a uma pressão de 5 bar e revenido duplo a 530°C. As amostras com tratamento criogênico de 4h e 12h não mostram uma variação significativa na dureza final do aço em relação à amostra tratada convencionalmente.

Resultados similares foram achados na investigação realizada por Bensely et al.(2005) indicando uma variação pouco significativa na dureza devido ao tratamento criogênico (BENSELY et al., 2005).

Collins (1997) na sua pesquisa, demonstrou o efeito da temperatura criogênica na dureza do aço AISI D2. Após o tratamento criogênico, a dureza máxima alcançada nas diferentes temperaturas de austenitização (970°C, 1010°C, 1040°C e 1070°C), ocorre quando toda a austenita retida foi transformada em martensita e isso normalmente acontece dentro da faixa de temperatura -80°C a -110°C. Abaixar a temperatura adicionalmente não resulta em aumento adicional na dureza. Na verdade, há normalmente uma ligeira redução na dureza, devido ao início do condicionamento a baixa-temperatura da martensita.

No presente trabalho foi utilizada a temperatura de -125°C, o que, segundo o que foi afirmado anteriormente seria suficiente para a transformação de AR em martensita.

Na figura 28 é mostrada a variação dos resultados da dureza dos diferentes ciclos de tratamento térmico do aço AISI D2, com e sem tratamento criogênico (ver tabela 7), sendo A o ciclo de tratamento térmico convencional.

Figura 28 - Efeito da dureza no aço AISI D2 em função dos ciclos de tratamento térmico.

Fonte: Próprio autor.

Estes resultados são significativamente influenciados pela quantidade de austenita retida e pela seleção de parâmetros no processo do tratamento térmico como: tempo e temperatura de austenitização, tipo de meio de têmpera, tempo, temperatura e número de etapas de revenido (A. OPPENKOWSKI, 2010).

É bem conhecido que a dureza dos aços ferramenta depende do teor de carbono na martensita e da densidade dos carbonetos (primários e secundários), que sendo maiores resultarão em maior dureza e resistência ao desgaste, mas menor tenacidade (KRAUSS, KENNEDY e ROBERTS, 1998).

A figura 29 ilustra os resultados dos corpos de prova austenitizados a 1050°C, seguidos por tratamento criogênico a -125°C com revenimento simples e duplo a 530°C.

Observa-se que os valores de dureza encontrados são muito semelhantes.

Figura 29 - Dureza do aço ferramenta AISI D2 com revenimento a 530°C.

Fonte: Próprio autor.

A figura 30 mostra os resultados dos corpos de prova com temperatura de austenitização de 1050°C, seguidas por tratamento criogênico a -125°C com um e dois revenidos a 200°C. Naturalmente os altos valores de dureza obtidos nos ciclos de tratamento J, K, L, M, O, P e Q, são por causa da baixa temperatura de revenimento utilizada no tratamento térmico do aço AISI D2. Está bem estabelecido que o aço tratado criogenicamente mostre valores de dureza altos em temperaturas de revenido mais baixas que os tratados convencionalmente.

Figura 30 - Dureza do aço ferramenta AISI D2 com revenimento a 200°C.

Fonte: Próprio autor.

Portanto da figura 29 e 30 na mesma temperatura de austenitização de 1050°C, a dureza final do material encontra-se entre 58 - 62 HRC. Este fato é decorrente por um lado do fenômeno de endurecimento secundário presente no revenimento a 530°C e por outro lado pelo elevado estado de tensão da martensita revenida na temperatura de 200°C.

Os ciclos de tratamentos térmicos com essa temperatura de revenimento foram incorporados ao trabalho devido ao fato de que muitos componentes industriais feitos de aços AISI D2 são revenidos nesta faixa.

Considera-se que os resultados contraditórios sobre a variação da dureza realizados por diferentes pesquisadores, para os mesmos tipos de aço com diferentes tratamentos subzero de aços ferramenta, são originados pelas variações nos parâmetros selecionados tanto para o processamento do tratamento criogênico, quanto para os tratamentos de têmpera e revenimento (DAS, DUTTA e RAY, 2010).

Diekman (2001) relata que o tratamento criogênico não fará uma diferença significativa na dureza à maioria dos metais. Não fará com que os metais sejam mais frágeis e, de fato, pode torná-los mais dúcteis, em função da acomodação da martensita. A resistência à tração não mudará drasticamente. O que mudará é a resistência à fadiga e a resistência ao desgaste abrasivo.

4.6 Tenacidade ao impacto

É fato que a tenacidade é uma propriedade importante, para o projeto e seleção de um material de engenharia e deve ser avaliada no desenvolvimento de tratamentos térmicos alternativos, como as diferentes rotas de processamento para o tratamento criogênico. Os resultados apresentados na tabela 13 referem-se à média de 5 ensaios Charpy para cada rota estudada.

Tabela 13 – Resultados dos ensaios Charpy do aço AISI D2 (ASTM E23).

Ciclos de Trat. térmicos	Média (Joules)	Desvio Padrão
A	1,526	0,045
B	1,453	0,077
C	1,349	0,141

D	1,279	0,124
E	1,344	0,169
F	1,573	0,336
G	1,411	0,207
H	1,021	0,099
I	1,546	0,112
J	1,069	0,163
K	1,448	0,273
L	1,494	0,166
M	1,494	0,184
N	1,412	0,182
O	1,405	0,192
P	1,716	0,029
Q	1,350	0,113

Fonte: Próprio autor.

A energia de impacto das amostras com tratamento térmico convencional, e criogênico é comparada como mostrado na tabela 14. Entende-se que o baixo valor de impacto indica menor absorção de energia pelo material. Isso indica uma microestrutura frágil e também a redução de dureza. Observa-se também que não existe uma mudança notável na tenacidade devido ao tratamento criogênico de 4h e 12h.

Tabela 14 - Energia de impacto de amostras tratadas com e sem tratamento criogênico.

Ciclo de trat. térmico	Corpo de prova	Energia de impacto (J)
Convencional	A	1,526
Criogenia de 4h	C	1,349
Criogenia de 12 h	G	1,411

Fonte: Próprio autor.

Devido ao alto teor de carbono e elementos de transição (Cr, Mo, V, etc.) e a inevitável presença de bandeamento de carbonetos eutéticos, normalmente os valores encontrados para energia absorvida são baixos. O bandeamento como já explicado, ocorre praticamente em todos os aços e é causado pela segregação de

elementos de liga durante a solidificação e as operações subsequentes de trabalho a quente que resultam em um alinhamento de bandas alternadas na direção de laminação, na microestrutura. (KRAUSS, 2003). Assim os valores encontrados ficaram entre 1,021 e 1,716 joules.

Muitas pesquisas relacionando o efeito do tratamento criogênico sobre a resistência ao impacto de aços ferramenta foram feitos infelizmente, não há um consenso acerca do efeito do tratamento criogênico na tenacidade ao impacto (RAY e DAS, 2016)

Com relação ao tratamento térmico convencional, foi relatado que o tratamento criogênico profundo melhora a tenacidade ao impacto em aços AISI T1 e M2 (YUN, XIAOPING e HONGSHEN, 1998), mas o oposto foi concluído por Collins e Dormer (1997). Eles relatam que o tratamento criogênico reduziu a tenacidade do aço AISI D2 em quase 40%, primariamente devido à transformação da austenita retida (COLLINS e DORMER, 1997). Por outro lado, outros pesquisadores demonstraram que o tratamento criogênico profundo não tem efeito visível na resistência ao impacto em aços ferramenta AISI D2 (SURBERG, STRATTON e LINGENHÖLE, 2009).

Nenhum efeito do tratamento criogênico sobre a tenacidade foi encontrado em o aço AISI 4140 laminado a frio (KOLLMER, 1999). Uma queda de resistência ao impacto evidente (14,3%) após tratamento criogênico foi observada em o aço AISI 4340 (ZHIRAFAR, REZAEIAN e PUGH, 2007). Os autores atribuíram esta diminuição ao maior teor de martensita nas amostras tratadas criogenicamente.

Uma possível explicação para esta disparidade nos resultados quanto ao efeito do tratamento criogênico na tenacidade dos aços de ferramenta, são as variações inerentes aos parâmetros de processamento empregados por diferentes pesquisadores. Este fato, portanto, justifica a necessidade de dirigir esforços para investigar sistematicamente a tenacidade de amostras de aço submetidas a diferentes tipos de tratamento criogênico mantendo-se constantes outras variáveis do processamento relacionadas ao histórico do material.

As figuras 31 a e b, mostram os resultados dos ensaios de impacto Charpy. Pode-se dizer que no caso dos corpos de prova que foram revenidos a 200°C com

tratamento criogênico incluído, a energia de impacto (tenacidade) manteve-se com um valor médio de 1,424 joules que são 6% baixos em comparação ao tratamento convencional, onde o valor obtido foi de 1,526 joules. Nos corpos de prova que foram submetidas à temperatura de revenimento de 530°C, os valores também foram 10% menores do que no tratamento térmico convencional, sendo neste caso de 1,372 joules (valor médio).

Figura 31 - Tenacidade do aço D2 submetido a diferentes temperaturas de revenimento: a) 200°C e b) 530°C.

Fonte: Próprio autor.

Esse efeito esperado para baixas temperaturas de revenido está ligado ao fato que nesta faixa de temperatura, há somente um alívio de tensões, enquanto que em temperaturas de revenimento maiores, há mudanças microestruturais importantes, com queda nos valores de dureza e aumento nos valores de energia absorvida.

Em sua pesquisa sobre o aço H13, Molinari et al (2001) mostrou que quando o tratamento criogênico é realizado após a têmpera e seguido pelo ciclo de revenimento usual, sua influência nas propriedades do aço, é insignificante.

De modo geral, mediante a adequação do tratamento térmico, é possível conferir alta tenacidade ou alta dureza aos aços. No entanto ambas as propriedades são antagônicas.

É importante associar a diminuição da tenacidade ao impacto após o tratamento criogênico com a redução do teor da austenita retida no aço AISI D2, este efeito pode ser observado na figura 32.

Figura 32 - Variação da tenacidade em função do teor de austenita retida.

Fonte: Próprio autor.

5 Conclusões

A Tenacidade diminuiu 6% com o tratamento criogênico nas amostras revenidas a 200°C e 10% menores nos corpos de prova revenidos a 530°C, quando seus valores são comparados com os obtidos pelo tratamento convencional.

Os resultados das medições de dureza Rockwell, pareceu não ter sido afetada pelos diversos tratamentos criogênicos, não havendo variação significativa respeito ao tratamento convencional, ficando entre 57 e 58 HRC.

A estabilização térmica da austenita retida foi evidenciada numa menor transformação em martensita em amostras submetidas ao tratamento criogênico após 24 horas de espera do aço AISI D2.

A quantificação de austenita retida pelo método de Rietveld, demonstraram que o tratamento criogênico imediatamente após a têmpera conduz a quase total redução, sendo este dependente do maior tempo de imersão ou banho criogênico das amostras do aço AISI D2.

6 Trabalhos futuros

Estudo da influência e quantificação de carbonetos, pelo método Rietveld, nos ciclos de tratamentos térmicos na temperatura de revenido de 530°C, com variações de temperatura de austenitização.

Realizar ensaios de desgaste nas amostras do aço AISI D2, com e sem tratamento criogênico na temperatura de -196°C.

7 Referências

- A. KOKOSZA, J. P. (2005). Evaluation of retained austenite stability in heat treated cold work tool steel. **Journal of Materials Processing Technology**, n. 162–163, p. 327–331.
- A. OPPENKOWSKI, S. W. W. T. (2010). Evaluation of factors influencing deep cryogenic treatment that affect the properties of tool steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210, p. 1949–1955.
- ABBASCHIAN, R.; LARA, A.; REED-HILL, R. (2009). **Physical metallurgy principles**. Fourth Edition. ed. Stamford, United States of America: Cengage Learning Engineering.
- AKHBARIZADEH, A.; SHAFYEI, A.; GOLOZA, M. A. (2009). Effects of cryogenic treatment on wear behavior of D6 tool steel. **Materials and design elsevier**, p. 3259–3264.
- ASM HANDBOOK (1991). Heat Treating, v. 4.
- ASTM INTERNATIONAL, A. I. (2012). astm.org. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/E23.htm>>. Acesso em: 4, monday April 2016.
- AVNER, S. H. (1982). **Introduction to physical metallurgy**. New York: McGraw-Hill.
- AZOM (2013). AZO MATERIALS. Disponível em: <URL: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6214>>. Acesso em: 12 Junho 2017.
- BALDISSERA, P.; C.DELPRETE (2008). Deep Cryogenic Treatment: A Bibliographic Review. **The Open Mechanical Engineering Journal**.
- BAPTISTA; BRITO, A. L. D. (2002). Aspectos metalúrgicos na avaliação da usinabilidade de aços. **REM - International Engineering Journal (antiga REM: Revista Escola de Minas)**, Ouro Preto, v. 55, n. 2.
- BENSELY, A. et al. (2005). Enhancing the wear resistance of case carburized steel (En 353) by cryogenic treatment. **Cryogenics**, v. 45, p. 747–754.
- BENZ, R.; ELLIOTT, J. F.; CHIPMAN, A. J. (1974). Thermodynamics of the Carbides in the System Fe-Cr-C. **Metallurgical Materials and Transaction B**, v. 5, p. 2235–2240.
- BENZ, R.; ELLIOTT, J. F.; CHIPMAN, A. J. (1974). Thermodynamics of the carbides in the system Fe-Cr-C. **Metallurgical and materials transactions B**, v. 5, n. 10, p. 2235–2240.
- BHADESHIA, R. W. K.; HONEYCOMBE, R. (2006). **Steels microstructure and properties**. terceira edição. ed. Burlington, USA: Elsevier Ltd..

BLANTER, M. E.; SEREBRENNIKOVA, B. G. (1972). The nature of thermal stabilization of austenite. **Metal science and heat treatment**, v. Volume 14, p. 567–570.

CHARRE, M. D. (2004). **Microstructure of steels and cast irons**. Berlin: Springer.

ÇIÇEK, A. et al. (2015). Effects of deep cryogenic treatment on the wear resistance and mechanical properties of AISI H13 hot-work tool steel. **ASM International**.

COLLINS, D. N. (1996). Deep cryogenic treatment of tool steels: a review. **Heat treatment metals**, 2, p. 40-42.

COLLINS, D. N.; DORMER (1997). Deep cryogenic treatment of a D2 cold-worked tool steel. **Heat treatment of metals**, p. 71-47.

D, B. et al. (2013). Study of carbide evolution during thermo-mechanical processing of AISI D2 tool steel. **Journal of materials engineering and performance**, v. 22, n. 3, p. 742–747.

D.N. COLLINS, J. D. (1997). **Heat treatment of metals**, p. 71-47.

DAS, D. et al. (2007). Effect of Deep Cryogenic Treatment on the Carbide Precipitation and Tribological Behavior of D2 Steel. **Materials and Manufacturing Processes**, n. 22, p. 474–480.

DAS, D.; DUTTA, A. K.; RAY, K. K. (2010). Sub-zero treatments of AISI D2 steel: Part I. Microstructure and hardness. **Materials Science and Engineering A**, n. 527, p. 2182–2193.

DELPRETE, P. B. A. C. (2008). Deep Cryogenic Treatment: A Bibliographic Review. **The Open Mechanical Engineering Journal**.

DIEKMAN, R. (2001). Uses of Cryogenics Processing in the thermoset molding industry. **The Journal of the Thermoset Division**, Chicago, Illinois, p. 31-47.

FANJU MENG, O. R. A. H. S. (1994). Role of Eta-carbide Precipitations in the Wear Resistance Improvements of Fe-12Cr-Mo-V-14C Tool steel by Cryogenic Treatment. **ISIJ International**, v. 34, n. 2, p. 205-210.

FARINA, P. F. S. (2011). **Efeito das adições de tratamentos criogênicos e de alívio de tensões no ciclo térmico do aço ferramenta AISI D2**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 143.

GAVRILJUK, V. G. et al. (2013). Low-temperature martensitic transformation in tool steels in relation to their deep cryogenic treatment. **Acta Materialia**, n. 61, p. 1705–1715.

GILL, S. S. et al. (2010). Metallurgical principles of cryogenically treated tool steels—a review on the current state of science. **Int J Adv Manuf Technol**, p. 59–82.

H. TORKAMANI, S. R. J. R. (2014). Comparing microstructure and mechanical properties of AISI D2 steel after bright hardening and oil quenching. **Materials and Design**, v. 54, p. 1049–1055.

H.G. NANESA, M. J. R. N. (2015). Martensitic transformation in AISI D2 tool steel during continuous cooling to 173 K. **Journal Material Science**, n. 50, p. 5758–5768.

HERRING, D. H. (2005). A Discussion of Retained Austenite. **Industrial Heating**.

KALSI et al. (2010). Cryogenic Treatment of Tool Materials: A Review. **Materials and Manufacturing Processes**, p. 1077–1100.

KOLLMER, K. P. (1999). Applications & Developments in the Cryogenic Processing of Materials. **The Technology Interface, Electronic Journal for Engineering Technology**, v. 3.

KRAUSS, G. (2003). Solidification, Segregation, and Banding in Carbon and Alloy Steels.. **Metallurgical and Materials Transactions B.**, v. 34B, p. 787 – 788,.

KRAUSS, G.; KENNEDY, R.; ROBERTS, G. (1998). **Tool Steels**: 5th Edition. 5th Edition. ed. [S.l.]: ASM International.

KUMAR, S. et al. (2017). EFFECT OF CRYOGENIC TREATMENT ON TOOL STEELS. **International Journal Advance Reserach (IJAR)**. 5(3), 1035-1045, v. 5, n. 3, p. 1035-1045.

KUMAR, S. et al. (2017). The Effects of Cryogenic Treatment on Cutting Tools. **Materials Science and Engineering**, n. 225, p. 1-9.

LIU, C. et al. (2001). A new empirical formula for the calculation of MS temperatures in pure iron and super-low carbon alloy steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 113, p. 556-562.

MAGNABOSCO, R.; ROSSETO, L. C. (1999). Toughness of two HSLA steel sheets. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, São Paulo, Brasil, v. 25, n. 2, p. 22-26.

MENG, F. et al. (1994). Role of Eta-carbide Precipitations in the Wear Resistance Improvements of Fe-12Cr-Mo-V-14C Tool steel by Cryogenic Treatment. **ISIJ International**, v. 34, n. 2, p. 205-210.

METALRAVNE (2017). SIJ METAL RAVNE. Disponível em: <<http://www.Metalravne.com/steelselector/steels/OCR12VM.html>>. Acesso em: 10 Abril 2017.

MOHAMMED, M. N. et al. (2013). Microstructural Evolution during DPRM Process of Semisolid Ledeburitic D2 Tool Steel. **The Scientific World Journal**, p. 1-7.

MOHANTY, O. N. (1995). On the stabilization of retained austenite: mechanism and kinetics. **Materials Science and Engineering**, v. B32, p. 267-278.

MOLINARI, A. et al. (2001). Effect of deep cryogenic treatment on the mechanical properties of tool steels. **Journal of materials processing technology**, Italy, v. 118, n. 1, p. 350-355.

MOORE, C. (1975). Development of the BOC Ellenite Process (cold treatment of metals). **Heat Treatment '73 The Metals Society**, v. Book No. 163, p. 157–161.

NISHIYAMA, Z. (1978). **Martensitic transformation**. New York: ACADEMIC PRESS.

PAULIN, P. (1992). Mechanism and Applicability of Heat Treating at Cryogenic Temperatures. **Industrial Heating**, p. 24-27.

PERELOMA, E. D. V. E. (2012). **Phase transformations in steels**. Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi: Woodhead Publishing Limited, v. Volume 2: Diffusionless, transformations, high strength steels, modelling and advanced analytical techniques.

PIRTOVŠEKA, T. V. et al. (2011). Microstructural characterization during the hot deformation of 1.17C–11.3Cr–1.48V–2.24W–1.35Mo ledeburitic tool steel. **Material characterization**, n. 62, p. 189 – 197.

RADEBAUGH, R. (2002). About Cryogenics. **The MacMillan Encyclopedia Of Chemistry**, New York, p. <http://cryogenics.nist.gov/AboutCryogenics/about%20cryogenics.htm>.

RAY; DAS (2016). Improved wear resistance of steels by cryotreatment: the current state of understanding. **Materials Science and Technology**.

SCHASTLIVTSEV, V. M. et al. (2014). Effect of Cooling Rate on the amount of Retained Austenite upon Bainitic Transformations. **The Physics of Metals and Metallography**, v. 115, n. 10, p. 990 - 1000.

SCHASTLIVTSEV, V. M. et al. (2014). On the Role of Retained Austenite in the Structure of Alloyed Steels and the Effect of External Factors. **The Physics of Metals and Metallography**, v. 115, n. 9, p. 904–917.

SCHOLMZBICKENBACH (2011). <http://www.schmolz-bickenbach.com.br>. Disponível em: http://www.schmolz-bickenbach.com.br/fileadmin/files/schmolz-bickenbach.com.br/documents/fichas_tec._marco_2011/Acos_para_trabalhos_a_Frio/Cryodur_2379_atualizada.pdf>. Acesso em: 2 April 2015.

SINHA, A. K. (2003). **Physical Metallurgy Handbook**. New York: McGraw-Hill Companies, Inc..

SMALLMAN, R. E.; NGAN, A. H. W. (2014). **Modern Physical Metallurgy**. Eighth Edition. ed. Waltham, USA: Elsevier Ltd.

STRATTON, P. (2010). Improving Tools with Cold Treatment. **Cold Facts**, v. 26, n. 2.

STRATTON, P. F. (2007). Optimising nano-carbide precipitation in tool steels. **Materials Science and Engineering A**, p. 809–812.

SURBERG, C. H.; STRATTON, P. F.; LINGENHÖLE, K. (2009). The effect of cryogenic treatment on the properties of AISI D2. **Materials and manufacturing processes**, p. 863–86.

THORNTON, R. W. (2014). **Thesis, Investigating the effects of cryogenic processing on the wear performance and microstructure of engineering materials**". University of Sheffield. [S.l.], p. 1-166.

TYSHCHENKO, W. et al. (2010). Low-temperature martensitic transformation and deep cryogenic treatment of a tool steel. **Materials Science and Engineering A**, n. 527, p. 7027–7039.

VILLA M., H. M. F.; PANTLEON, K.; SOMERS, M. A. J. (2013). **In-situ investigation of martensite formation in aisi 52100 bearing steel at sub-zero celsius temperature**. Proceedings of the 2nd Mediterranean conference IFHTSE. Dubrovnik: [s.n.].

VILLA, M.; PANTLEON, K.; SOMERS, M. A. J. (2014). Evolution of compressive strains in retained austenite during sub-zero Celsius martensite formation and tempering. **Acta Materialia**, n. 65, p. 383–392.

VILLA, M.; SOMERS, M. A. J. (2017). **Cryogenic treatment of steel: from concept to metallurgical understanding**. Conference: 24th IFHTSE CONGRESS 2017 European Conference on Heat Treatment and Surface Engineering A3TS CONGRESS. Nice – France: [s.n.]. p. 1-11.

WANG, J. et al. (2009). Effects of high temperature and cryogenic treatment on the microstructure and abrasion resistance of a high chromium cast iron. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 7, p. 3236–3240.

YANG, H. S. et al. (2006). Effect of cryogenic treatment on the matrix structure and abrasion resistance of white cast iron subjected to destabilization Treatment. **Wear**, v. 261, n. 10, p. 1150–1154.

YUN, D.; XIAOPING, L.; HONGSHEN, X. (1998). Deep cryogenic treatment of high-speed steel and its mechanism. **Heat treatment of metals**, n. 3, p. 55-59.

ZHIRAFAR, S.; REZAEIAN, A.; PUGH, M. (2007). Effect of cryogenic treatment on the mechanical properties of 4340 steel. **Material process technologic**, v. 186, p. 298-303.

ZURECKI, Z. (2005). Cryogenic quenching of steel revisited. **Air products and chemicals, Inc.**, Pennsylvania, USA.