Paula Fernanda da Silva Farina

EFEITO DAS ADIÇÕES DE TRATAMENTOS CRIOGÊNICOS E DE
ALÍVIO DE TENSÕES NO CICLO TÉRMICO DO AÇO FERRAMENTA
AISI D2

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Doutor em Engenharia.

São Paulo
2011

Paula Fernanda da Silva Farina

EFEITO DAS ADIÇÕES DE TRATAMENTOS CRIOGÊNICOS E DE
ALÍVIO DE TENSÕES NO CICLO TÉRMICO DO AÇO FERRAMENTA
AISI D2

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Doutor em Engenharia.

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

Orientador: Prof. Dr.
Hélio Goldenstein

São Paulo
2011

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 30 de maio de 2011.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Farina, Paula Fernanda da Silva

Efeito das adições de tratamentos criogênicos e de alívio de tensões no ciclo térmico do aço ferramenta AISI D2 / P.F.S.

Farina. -- São Paulo, 2011.

122 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Tratamento térmico 2. Alívio de tensões 3. Carbono 4. Aço ferramenta 5. Baixa temperatura (Tratamento) I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

DEDICATÓRIA

Ao meu marido Alexandre.

Aos meus pais Elvio (em memória) e Rosa.

Às minhas sobrinhas e sobrinho: Rafaella, Giovanna, Eduarda, Arthur e Flora.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, e hoje também amigo, Prof. Hélio Goldenstein, pelas valiosas discussões técnicas e, mais valiosas ainda, discussões sobre a vida.

Ao meu marido, companheiro de vida e de trabalho, Alexandre Bellegard Farina (M. Eng.), pela valiosa contribuição técnica ao trabalho e companheirismo inestimável em todos os momentos.

Ao Eng. Celso Antonio Barbosa, gerente de Pesquisa e Desenvolvimento da Villares Metals S.A., pela excelente oportunidade de trabalho em conjunto com o desenvolvimento desta tese.

À minha família: mãe, sogra, irmãs, cunhados, sobrinhas e sobrinho, pela alegre e harmoniosa convivência, fundamentais para o meu bem estar e equilíbrio.

Aos colegas do Laboratório de Transformações de Fases: Arthur, Diego, Edgar, Eduardo, Isaac, Kaio, Mário, Paulo e Viviam pelos momentos de ciência e de descontração vivenciados.

Ao Prof. Michel Perez e ao Prof. Xavier Kleber do Laboratório Mateis (Materiaux: Ingénierie et Science) do INSA-Lyon (Institut National des Sciences Appliquées de Lyon), ao primeiro por ter me recebido e aos dois pelo total apoio na execução dos ensaios de potencial termo-elétrico.

Ao Dr. Rafael Mesquita pelo apoio nas etapas iniciais deste trabalho.

Ao M. Eng. Marcelo Ferreira, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, pelas análises em MEV-FEG.

Ao Dr. Ramon Valls Martin, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, pela realização dos ensaios de saturação magnética.

Ao Prof. Linilson do laboratório Ladin – PME – EPUSP, pelo uso do equipamento BarkTech para execução dos ensaios de medida magnética de ruído de Barkhausen.

Ao Prof. Julio Capo, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Oriente – Cuba, pelo total apoio para execução dos ensaios de Barkhausen.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, na pessoa do Dr. Eduardo Granado, pela realização dos ensaios de difração de raios-X na linha D10B-XPD.

Ao Prof. Marcos Flávio de Campos, pelos ensaios de difração de raios-X realizados na Universidade Federal Fluminense.

À empresa Villares Metals S.A, pelo apoio financeiro para execução deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado concedida.

Por fim, agradeço a Deus, por ser minha força nos momentos de fraqueza; por me dar perseverança nos momentos de inconstância; e por me fornecer (alguma) sabedoria para a execução deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

RESUMO

ABSTRACT

1	MOTIVAÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1	Aço Ferramenta para Trabalho a Frio – AISI D2	2
2.2	Tratamento Criogênico	5
2.2.1	Nomenclaturas para o tratamento criogênico	6
2.2.2	Reivindicações da literatura para o aço AISI D2	6
2.2.3	Mecanismos Propostos	7
2.2.3.1	Transformação da austenita retida em martensita	7
2.2.3.2	Precipitação de carbonetos η	8
2.2.4	Alívio de Tensões	12
2.2.5	Revenimento	13
2.2.6	Resumo do Ciclo Térmico do Aço AISI D2 com TC	18
2.3	Martensita	20
2.4	Martensita Isotérmica	22
2.5	Envelhecimento (Condicionamento) da Martensita Virgem	23
2.6	Estabilização da Austenita Retida	26
2.7	Precipitação de Carbonetos Secundários	33
3	OBJETIVOS	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Material	37
4.2	Ciclos Térmicos e Identificação das Amostras	38
4.2.1	Primeira Série de Experimentos	38

4.2.2	Segunda Série de Experimentos	39
4.2.3	Terceira Série de Experimentos	41
4.3	Caracterização Metalográfica dos Corpos de Prova	41
4.4	Difração de Raios-X utilizando Radiação Síncroton	43
4.5	Ensaio de Potencial Termo-Elétrico (TEP)	43
4.5.1	Interpretação dos resultados	45
5	RESULTADOS	47
5.1	Primeira Série de Experimentos	47
5.2	Segunda Série de Experimentos	53
5.3	Terceira Série de Experimentos	67
6	DISCUSSÕES	71
6.1	Primeira Série de Experimentos	71
6.2	Segunda Série de Experimentos	71
6.3	Terceira série de experimentos	76
6.3.1	Proposição de mecanismos	78
6.4	Discussão Geral	81
7	CONCLUSÕES	84
8	TRABALHOS FUTUROS	86
	APÊNDICE A – TRABALHOS PUBLICADOS	87
	REFERÊNCIAS	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Curva temperatura-tempo-transformação para decomposição da austenita em um aço AISI D2. Adaptado da referência [1].	4
Figura 2	Fração volumétrica de austenita retida em função da temperatura de tratamento criogênico. As amostras foram submetidas a uma etapa de envelhecimento intermediária entre a têmpera e o tratamento criogênico a 60°C. Adaptado da referência [6].	8
Figura 3	Distribuição dos carbonetos secundários pequenos (CSP) apresentados sem (T+R) e com (T+TC+R) o tratamento criogênico. Adaptado da referência [24].	10
Figura 4	Microestrutura inicial do aço AISI D2 estudado por Das et al. ^[25] . CSs: Carbonetos Secundários; CPs: Carbonetos Primários. Adaptados da referência [25].	11
Figura 5	Micrografias apresentadas por Das et al. ^[25] como representativas de (a) tratamento térmico convencional; (b) subzero a -75°C; (c) subzero a -125°C; e (d) criogênico a -196°C. Todas austenitizadas a 1020°C e revenidas a 210°C por duas horas (TC entre têmpera e revenimento). CSGs: Carbonetos Secundários Grandes; CSPs: Carbonetos Secundários Pequenos. Adaptado da referência [25].	12
Figura 6	Curva de revenimento do aço AISI D2. Tratamento convencional (20°C): têmpera (1075°C) + revenimento duplo por duas horas. (-196°C): têmpera (1075°C) + TC (-196°C/15min) + revenimento único por duas horas. Adaptado da referência [9].	14
Figura 7	Curva de revenimento para amostras de um aço AISI D2 austenitizadas a 1010 e 1040°C, temperadas em óleo, com etapa de alívio de tensões (130°C/90 minutos) para as amostras com TC/15 minutos. BT – bruta de têmpera; R – revenimento; TC – tratada criogenicamente. Desvio de 0,2 HRC [27].	15
Figura 8	Curvas de revenimento para amostras com tratamento térmico convencional e com tratamento criogênico para o aço AISI D2. (a) Temperatura de austenitização de 980°C; (b) Temperatura de austenitização de 1080°C. Adaptado da referência [7].	15

Figura 9	Curva de revenimento para o aço AISI D2 com e sem tratamento criogênico. As amostras foram austenitizadas a 980°C e submetidas a um único revenimento de 1 hora. Adaptado da referência [17].	16
Figura 10	Curvas de revenimento para o aço AISI D2. As amostras foram austenitizadas sob vácuo por 30 minutos e temperadas em óleo, os revenimentos duplos foram realizados por 2 horas cada [28].	17
Figura 11	Estrutura martensítica de aços temperados. (a) 0,2%C; martensita na forma de ripas – a α' contem um grande número de discordâncias. (b) 0,8%C; martensita na forma de ripas e de placas – a α' contem discordâncias e maclas internas. (c) 1,4%C, martensita na forma de placas – a α' contem muitas maclas internas. Adaptado da referência [33] apud Inoue e Matsuda.	21
Figura 12	Curva TTT para a formação de martensita em uma liga Fe-Ni-Mn. Adaptado da referência [34].	22
Figura 13	Resumo esquemático das mudanças estruturais que ocorrem na martensita virgem (liga Fe-Ni-C) durante o envelhecimento da mesma. Adaptado da referência [35].	25
Figura 14	Representação esquemática da decomposição espinodal. (Ia): diagrama de equilíbrio com um “gap” de miscibilidade; (Ib): curva de energia livre correspondente ao digrama acima; (II): representação esquemática dos perfis de composição para tempos crescentes em uma liga temperada dentro da região espinodal (X_0 em (Ia)). Adaptado da referência [36].	26
Figura 15	Atraso na transformação martensítica em função do tempo de permanência a 60°C, em um aço contendo 1,1%C-0,2%Si-0,3%Mn. Adaptado da referência [41].	27
Figura 16	Evolução do RMB em função do tempo de permanência a temperatura de envelhecimento. Amostra do aço AISI D2 austenitizado a 1040°C/40min e temperado em óleo. T – condição como temperada ^[42] .	29

Figura 17	Evolução do parâmetro c/a da martensita em função do tempo de permanência a temperatura de envelhecimento para o aço AISI D2 austenitizado a 1040°C/40 min e temperado em óleo. T – condição como temperado ^[42] .	29
Figura 18	Diminuição da temperatura M_i da austenita retida devido ao envelhecimento (Fe-1,63%Cr-1,06%C). Adaptado da referência [33].	30
Figura 19	Derivada da curva de dilatométrica de um aço FeCMnAl, mostrando 5 eventos sendo 1 de pré-precipitação e 4 de revenimento. Adaptado da referência [44].	32
Figura 20	Composições locais calculadas da ferrita e da austenita tendo atividades de C iguais em temperaturas entre 200 e 600°C para uma liga Fe-C. Adaptado da referência [43].	32
Figura 21	Microestrutura do aço AISI D2. Estado inicial na condição recozida. Microscopia ótica. Ataque: Villela.	37
Figura 22	Representação esquemática dos ciclos térmicos da primeira série de experimentos, contendo diversas combinações de ciclo. Aço AISI D2.	38
Figura 23	Criostato disponível no Laboratório de Transformações de Fases da EPUSP.	39
Figura 24	Representação esquemática dos ciclos térmicos da segunda série de experimentos, contendo diversas combinações de ciclo. Aço AISI D2.	39
Figura 25	Representação esquemática dos ciclos térmicos da terceira série de experimentos. (a) ciclos 1 e 4; (b) ciclos 2 e 3. Aço AISI D2.	41
Figura 26	Sequência utilizada para determinação da fração volumétrica de carbonetos com o uso do programa Image J. (a) microestrutura original – elétrons retro-espalhados; (b) imagem binária; (c) máscara mostrando os carbonetos maiores que 5µm; (d) máscara mostrando os carbonetos com tamanhos entre 1-5µm; (e) máscara mostrando os carbonetos com tamanhos entre 0,1-1µm; (f) máscara mostrando os carbonetos menores que 0,1µm (podendo ser somente artefato/ruído).	42

Figura 27	(a) vista geral do equipamento utilizado para determinação do TEP, ou coeficiente de Seebeck. (b) representação esquemática da amostra (A) e dos blocos de cobre (B), com as respectivas diferenças de temperatura que causam uma diferença de potencial ΔV . Adaptado da referência [50].	44
Figura 28	Curvas típicas do TEP em função da temperatura. (a) Cinética da segregação de C e N nas discordâncias de aços ultra baixo carbono altamente deformados. (b) Cinética de precipitação do cobre no ferro. Adaptado da referência [50].	46
Figura 29	Microestrutura das amostras (a) TR210, (b) T-196/36hR, (c) T-125/10minR e (d) T-75/10minR. Não atacadas. MEV – elétrons retro-espalhados.	47
Figura 30	Fração volumétrica dos diferentes tamanhos de carbonetos das amostras T1020, TR210, T-196/36hR, T-125/10minR e T-75/10minR. Variação para um intervalo de confiança de 95%.	48
Figura 31	Microestrutura das amostras (a) TR210, (b) T-196/36hR, (c) T-125/10minR e (d) T-75/10minR, mostrando: (a) austenita retida; (a), (b), (c) e (d) - carbonetos eutéticos e nanométricos de revenido. Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.	49
Figura 32	Detalhe da microestrutura da amostra T-125/10minR, mostrando os carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica. Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.	50
Figura 33	Detalhe da microestrutura da amostra TR210, mostrando a austenita retida (blocos), os carbonetos eutéticos e os carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica. Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.	51
Figura 34	Detalhe da microestrutura da amostra T-196/36hR, mostrando a austenita retida (blocos) e carbonetos secundários. Ataque: Villela/10s. MEV–FEG – elétrons secundários.	52
Figura 35	Detalhe da microestrutura da amostra TR210, mostrando a austenita retida (blocos) e carbonetos secundários. Ataque: Villela/10s. MEV–FEG – elétrons secundários.	53

Figura 36	Microestrutura da amostra T (S21), somente temperada, mostrando a presença de carbonetos eutéticos e secundários e de martensita e austenita retida. Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.	54
Figura 37	Microestruturas das amostras após duplo revenimento (S16, S17, S18 e S19) mostrando a presença dos carbonetos nanométricos de revenido (marcações com linha cheia), além de carbonetos eutéticos e secundários e possível austenita retida (marcação com linha tracejada). Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.	55
Figura 38	Detalhe da figura 37(a), microestrutura da amostra S16 (T+AT+TC/30+2R) mostrando a distribuição dos carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica e carbonetos secundários (micrométricos). Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.	56
Figura 39	Detalhe da figura 37(b), microestrutura da amostra S17 (T+TC/30+2R) mostrando a distribuição dos carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica e carbonetos secundários (micrométricos). Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.	57
Figura 40	Detalhe da figura 37(c), microestrutura da amostra S18 (T+AT+2R) mostrando a distribuição dos carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica e carbonetos secundários (micrométricos). Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.	58
Figura 41	Detalhe da figura 37(d), microestrutura da amostra S19 (T+2R) mostrando a distribuição dos carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica e carbonetos secundários (micrométricos). Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.	59

Figura 42	Microestrutura da amostra S17 (T+TCP/30h+2R) – figuras 37(b) e 39 - mostrando a distribuição dos carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica e carbonetos secundários (micrométricos). Ataque: Villela/10s. MEV/FEG – elétrons secundários.	60
Figura 43	Microestrutura da amostra S19 (T+2R) – figuras 37(d) e 41 - mostrando a distribuição dos carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica e carbonetos secundários (micrométricos). Ataque: Villela/10s. MEV/FEG – elétrons secundários.	61
Figura 44	Difratogramas obtidos por difração de raios-X utilizando luz síncroton.	62
Figura 45	Difratogramas calculados utilizando refinamento por Rietveld.	63
Figura 46	Difratogramas calculados apresentando as fases presentes na matriz.	64
Figura 47	Difratogramas calculados para os carbonetos identificados.	65
Figura 48	Evolução do TEP em função do tempo de permanência à 130°C. (a) curvas completas; (b) destaque para os tempos iniciais. Ciclo 1: T + Tisotérmico; Ciclo 2: T + TC/2h + Tisotérmico; Ciclo 3: T + TC/24h + Tisotérmico; Ciclo 4: T + AT + TC/24h + Tisotérmico. Aço AISI D2.	68
Figura 49	Evolução do TEP em função do tempo de permanência à 210°C. (a) curvas completas; (b) destaque para os tempos iniciais. Ciclo 1: T + Tisotérmico; Ciclo 2: T + TC/2h + Tisotérmico; Ciclo 3: T + TC/24h + Tisotérmico; Ciclo 4: T + AT + TC/24h + Tisotérmico. Aço AISI D2.	68
Figura 50	Evolução do TEP em função do tempo de permanência à 350°C. (a) curvas completas (tempo final diferente entre ciclos); (b) destaque para os tempos iniciais. Ciclo 1: T + Tisotérmico; Ciclo 2: T + TC/2h + Tisotérmico; Ciclo 3: T + TC/24h + Tisotérmico; Ciclo 4: T + AT + TC/24h + Tisotérmico. Aço AISI D2.	69

- Figura 51 Evolução do TEP em função do tempo de permanência à 450°C. (a) curvas completas (tempo final diferente entre os ciclos); (b) curvas mostrando patamar no valor do TEP (com leve aumento com o tempo); e (c) destaque para os tempos iniciais. Ciclo 1: T + Tisotérmico; Ciclo 2: T + TC/2h + Tisotérmico; Ciclo 3: T + TC/24h + Tisotérmico; Ciclo 4: T + AT + TC/24h + Tisotérmico. Aço AISI D2. 70
- Figura 53 Evolução do TEP em função do tempo de permanência à 520°C. (a) curvas completas; (b) destaque para os tempos iniciais; (c) detalhe para as diferentes inclinações com o aumento do tempo de permanência à 520°C; e (d) curvas com o tempo em escala logarítmica, mostrando a característica sigmoideal das mesmas. Ciclo 1: T + Tisotérmico; Ciclo 2: T + TC/2h + Tisotérmico; Ciclo 3: T + TC/24h + Tisotérmico; Ciclo 4: T + AT + TC/24h + Tisotérmico. Aço AISI D2. 70
- Figura 53 Porcentagem de carbono na austenita para as amostras T (S21), T+AT (S12) e T+AT+R (S18). Calculados com a equação: $a_{\gamma} = 3,564 + 0,044 \times \%C$. 76
- Figura 54 Evolução do Δ TEP em função do parâmetro de Hollomon-Jaffe. (a) curvas completas; (b) destaque para os tempos iniciais; (c) destaque para os tempos intermediários; e (d) destaque para os tempos finais. Ciclo 1: T + Tisotérmico; Ciclo 2: T + TC/2h + Tisotérmico; Ciclo 3: T + TC/24h + Tisotérmico; Ciclo 4: T + AT + TC/24h + Tisotérmico. Aço AISI D2. 78
- Figura 55 Representação esquemática da estrutura do material na condição inicial. (a) grão com placas de martensita e blocos de austenita retida; interfaces α'/γ_R e α'/α' . (b) maclas internas na placa de martensita. (c) estrutura modulada da martensita devido ao envelhecimento; interfaces α' enriquecida em C/ α' empobrecida em C. 79
- Figura 56 Representação esquemática dos mecanismos propostos para a evolução do Δ TEP em função do tempo e da temperatura. 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Nomenclaturas apresentadas na literatura para o tratamento criogênico.	6
Tabela 2	Temperatura de revenimento em função do tempo para precipitação de 5% de carbonetos $\eta^{[30]}$.	18
Tabela 3	Composição química do aço AISI D2 em % peso, Fe - balanço.	37
Tabela 4	Identificações das amostras da primeira série de experimentos.	38
Tabela 5	Identificações das amostras da segunda série de experimentos.	40
Tabela 6	Identificações dos ciclos térmicos da terceira série de experimentos.	41
Tabela 7	Valores dos parâmetros a e c da martensita e a da austenita e frações volumétricas presentes destas fases. Para a amostra S20, os valores na coluna da martensita correspondem à fase ferrita.	66
Tabela 8	Valores dos parâmetros a , b e c do carboneto M_7C_3 e a e c do carboneto M_2C , e frações volumétricas dos carbonetos.	67
Tabela 9	Análise qualitativa das figuras de 37 a 41, ranqueando as amostras quanto ao refinamento e a fração volumétrica dos carbonetos nanométricos observados. Os sinais (++++) indicam os maiores refinamento e fração volumétrica enquanto (+) indica o menores refinamento e fração volumétrica.	72
Tabela 10	Valores das frações volumétricas dos carbonetos M_7C_3 e M_2C .	73
Tabela 11	Relação c/a dos parâmetros de rede da martensita, parâmetro a da austenita e respectivas frações volumétricas.	73

LISTA DE SÍMBOLOS

α'	Martensita
AT	Alívio de tensões
ε	Carboneto épsilon
γ	Austenita
γ_R	Austenita retida
η	Carboneto eta
θ	Cementita
M_i	Temperatura de início da transformação martensítica
M_f	Temperatura final da transformação martensítica
TC	Tratamento criogênico
TSZ	Tratamento subzero
Vv	Fração volumétrica

RESUMO

Foram estudados os efeitos da introdução de etapas de tratamento criogênico e do alívio de tensões no ciclo térmico do aço ferramenta para trabalho a frio AISI D2. Variaram-se as temperaturas de tratamento criogênico, sendo elas principalmente: criogênica (-196°C) e subzero (-80°C). Foram variados os tempos de permanência às temperaturas criogênicas: 2, 3, 10, 24 e 30 e 36 horas. Verificou-se o efeito da adição da etapa (130°C/90 minutos) de alívio de tensões previamente ao tratamento criogênico. As amostras com diferentes ciclos térmicos foram submetidas à caracterização metalográfica, difração de raios-X e ensaios de potencial termo-elétrico. Na caracterização metalográfica as amostras foram analisadas por MEV (microscopia eletrônica de varredura) e MEV-FEG (MEV com canhão com emissão por efeito de campo). Os carbonetos secundários (micrométricos) não apresentaram variação. Os carbonetos secundários de revenido (nanométricos) apresentaram-se mais finamente dispersos na matriz nas amostras com tratamento criogênico e sem alívio de tensões. A difração de Raios-X foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, a luz síncrotron foi essencial para detectar as variações pequenas e em escala nanométrica que ocorreram devido às inserções dos tratamentos criogênicos e de alívio de tensões. Foram verificados: i) menor fração volumétrica de austenita retida nas amostras tratadas em temperatura subzero quando comparadas às amostras tratadas em temperaturas criogênicas, indicando um comportamento cinético em C da curva de transformação; ii) diminuição da relação c/a dos parâmetros do reticulado cristalino da martensita e aumento do parâmetro a da austenita (devido à partição de carbono da martensita supersaturada em carbono para a austenita) causando estabilização da austenita com a inserção da etapa de alívio de tensões; iii) aumento no parâmetro a da austenita retida residual após revenimentos, com consequente aumento no teor de carbono da mesma, devido à partição de carbono; iv) maior fração volumétrica de carbonetos de revenido (M_7C_3 e M_2C) nas amostras com tratamento criogênico logo após a têmpera, seguido da amostra com tratamento criogênico + alívio de tensões, seguidos da amostra somente temperada e revenida e por fim da amostra com alívio de tensões e sem tratamento criogênico. Os ensaios de potencial termo-elétrico (realizados no INSA-Lyon) foram utilizados para verificar o comportamento das amostras nas temperaturas de revenimento. Foram realizados tratamentos isotérmicos (130°C,

210°C, 350°C, 450°C e 520°C) cumulativos com tempos de 1 minuto até 130 horas. Verificou-se que: i) nos primeiros estágios do revenimento a cinética é favorecida pelo tratamento criogênico (precipitação de carbonetos η ou ϵ); ii) o alívio de tensões atrasa os dois primeiros estágios do revenimento; iii) há maior crescimento dos carbonetos de liga nas amostras sem tratamento criogênico. O refinamento dos carbonetos secundários de revenimento foi atribuído a uma sequência de precipitações de carbonetos de revenido *in situ*: $\eta \rightarrow \theta \rightarrow M_7C_3$ e M_2C .

ABSTRACT

The effects of cryogenic treatments and of stress relief treatment introduced in the thermal cycle of the cold work tool steel AISI D2 were studied. The cryogenic temperatures were varied: cryogenic (-196°C) and subzero (-80°C). It was also varied the holding times at cryogenic temperatures: 2, 3, 10, 24, 30 and 36 hours. The effect of including a stress relief heat treatment previously to the cryogenic treatment was also verified. Samples submitted to different thermal cycles were studied using metallographic characterization, X-ray diffraction and electric power measurements. The metallographic characterization used SEM (scanning electron microscopy) and SEM-FEG (SEM with field emission gun), besides OM (optical microscopy). It was not found any variation in the secondary carbides (micrometrics) precipitation. The temper secondary carbides (nanometrics) showed to be more finely dispersed in the matrix of the samples with cryogenic treatment and without stress relief. The X-ray diffractions were carried out at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory; synchrotron light was essential to detect small and nano sized variations occurring due to the addition of the cryogenics and stress relief treatments. It was verified: i) lower austenite volumetric fraction in the samples with subzero treatment if compared to the cryogenic treated samples, an indication of a C curve kinetic behavior of the transformation; ii) the stress relief treatment produced an decrease in the c/a relationship of the martensite lattice parameters and an increase in the austenite a parameter (explained by carbon atoms partition from the supersaturated martensite to the retained austenite); iii) after double tempering occurred an increase in the a parameter of the remaining austenite lattice, indicating an increase in the carbon content of the residual retained austenite, due to carbon partition; iv) higher volumetric fraction of temper carbides (M_7C_3 and M_2C) if the samples were cryogenic treated just after quench (to room temperature), followed by the sample with cryogenic treatment + stress relief, after the sample just quenched and tempered and finally by the samples with stress relief without cryogenic treatment. Thermo-electric power measurements (carried out at INSA-Lyon) characterized the samples behavior after tempering at different temperatures. Cumulative isothermal treatments (130°C , 210°C , 350°C , 450°C e 520°C) with increasing times (from 1 minute to 130 hours) were used. It was verified that: i) the kinetic is favoured by the cryogenic treatment in the first temper stage (η or ϵ carbide precipitation); ii) the stress relief delayed the first

and second temper stage; iii) the samples without cryogenic treatment showed to have a bigger growing for the alloys carbides in the last stage of temper. The refinement of the temper secondary carbides was attributed to an *in situ* carbide precipitation during tempering: $\eta \rightarrow \theta \rightarrow M_7C_3$ e M_2C .

1 MOTIVAÇÃO

Ao longo dos últimos anos, atividades sistemáticas na área de aços ferramenta tem sido desenvolvidas pelo Laboratório de Transformações de Fases do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, coordenado pelo Professor Titular Dr. Hélio Goldenstein. Os temas incluindo i) aços ferramentas para trabalho a frio – AISI D2; ii) aço matriz; e iii) aço matriz do aço AISI D2 deram origem a teses, dissertações e patentes.

A doutoranda e Mestre em Eng. Paula Fernanda da Silva Farina desenvolveu o projeto de pesquisa do seu mestrado em aços rápidos – uma categoria de aços ferramenta, no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, sob a orientação do pesquisador Dr. Mário Boccalini Jr., utilizando o conceito de aço matriz com adição controlada de carbonetos de alta dureza tipo NbC (Projeto FAPESP de auxílio à pesquisa nº 04/05960-3).

O presente trabalho foi realizado em cooperação com a empresa Villares Metals S.A.(VMSA), sob a supervisão do Eng. Celso Antonio Barbosa. A parceria para o presente trabalho surgiu de uma necessidade da empresa VMSA, que atualmente possui um novo negócio que é o fornecimento de tratamento térmico a seus clientes.

A motivação para este trabalho decorreu do forte apelo por melhorias nas propriedades dos aços ferramenta com a inserção da etapa de tratamento criogênico no ciclo térmico dos mesmos. Para tanto, foram definidas duas premissas principais: i) o tratamento criogênico apresenta aumento na resistência ao desgaste quando comparado com ciclos térmicos tradicionais ou com tratamento subzero; ii) há um problema prático no tratamento criogênico que é o trincamento de peças durante o resfriamento devido aos gradientes térmicos; e uma pergunta: haveria modificação na sequência de precipitação dos carbonetos de revenido devido à inserção da etapa criogênica?

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica serão apresentadas as principais reivindicações encontradas na literatura para o tratamento criogênico do aço ferramenta para trabalho a frio AISI D2.

São apresentados também os principais mecanismos de transformações de fases que podem estar relacionados com o ciclo térmico envolvendo o tratamento criogênico e a etapa de alívio de tensões destes aços.

2.1 Aço Ferramenta para Trabalho a Frio – AISI D2

Os aços ferramenta para trabalho a frio estão entre os mais importantes na classificação de aços ferramenta devido a sua aplicabilidade em diversos tipos de ferramentas e matrizes. Os aços para trabalho a frio com alto carbono e alto cromo, entre eles o aço AISI D2, foram desenvolvidos originalmente como possíveis substitutos para os aços rápido, no entanto, não apresentaram dureza a quente suficiente ao mesmo tempo que apresentaram-se muito frágeis para este propósito. No entanto, devido à alta resistência ao desgaste promovida pela presença de carbonetos eutéticos de cromo e a sua alta resistência ao impacto mostraram-se promissores para a fabricação de matrizes^[1].

A estrutura bruta de fundição destes aços possui dendritas que compõem os grãos e possuem teores de cromo e carbono inferiores às regiões interdendríticas. Nos contornos de dendrita há uma mistura eutética de austenita + carbonetos, a qual lembra, de certa forma, a estrutura dos aços rápido^[1]. A sequência de solidificação do aço AISI D2 inicia-se com a formação da austenita primária seguida pela reação eutética: $L \rightarrow \gamma + M_7C_3$, a qual caracteriza o aço como hipo-eutético (neste trabalho será utilizada a nomenclatura de carbonetos apresentada por Boccalini e Goldenstein^[2], na qual os carbonetos primários precipitam diretamente do líquido e os carbonetos eutéticos precipitam a partir de uma reação eutética; a fase primária é a primeira a precipitar a partir do líquido e não participando de uma reação eutética) com a presença de células eutéticas de carbonetos M_7C_3 na microestrutura bruta de fundição. A deformação a quente dos lingotes quebra a estrutura eutética de carbonetos com intensidade proporcional ao grau de deformação^[3]. Quando o forjamento/laminação é suficiente para quebrar esta estrutura celular, os carbonetos

eutéticos passam a estar distribuídos de forma orientada na direção de deformação. O forjamento nestes aços tende a eliminar parcialmente a estrutura celular formando uma estrutura bandeada de carbonetos, resultando em uma distribuição mais homogênea dos constituintes duros. A deformação deste aço é realizada à quente e, devido a eliminação da estrutura celular, os carbonetos esferoidizados que precipitam em solução sólida dentro dos grãos da matriz (que estarão mais refinados) durante o resfriamento estarão distribuídos de forma mais uniforme. Da mesma forma, durante os tratamentos térmicos subsequentes a precipitação de carbonetos será mais uniforme dentro da matriz ^[1].

A condição inicial da matriz para o tratamento térmico é, em geral, a condição recozida, com a matriz composta de ferrita com carbonetos globulares. Durante a austenitização no campo γ + carbonetos os carbonetos secundários que precipitaram durante o resfriamento do lingote e durante o recozimento são parcialmente dissolvidos, e ao mesmo tempo os carbonetos maiores sofrem esferoidização e engrossamento devido à maturação de Ostwald (*Ostwald ripening* - processo no qual as partículas menores são dissolvidas ao passo que as partículas maiores crescem ^[4]).

A figura 1 (Payson e Klein apud Roberts e Cary ^[1]) apresenta o diagrama de transformação isotérmica para a decomposição da austenita no aço AISI D2. Este diagrama apresenta uma baía entre duas regiões na qual a austenita não se transforma, indicando uma alta estabilidade da austenita. A temperatura M_i (início da transformação martensítica) é função do tempo e temperatura de austenitização (esta curva é apresentada de forma simplificada, sem a precipitação de carbonetos na parte superior).

Figura 1 – Curva temperatura-tempo-transformação para decomposição da austenita em um aço AISI D2. Adaptado da referência [1].

O estágio final no processamento dos aços ferramenta para moldes e matrizes consiste de um tratamento térmico de têmpera e revenimento para produzir uma combinação ótima de alta dureza, boa resistência ao desgaste e resistência à fratura ou tenacidade suficiente para uma dada aplicação. Em geral, a alta dureza ocorre devido à transformação da austenita em martensita e a tenacidade é controlada pelo revenimento da martensita. A microestrutura final será composta de uma mistura de martensita, austenita retida e carbonetos [5].

Adicionalmente ao processo convencional de tratamento térmico do aço ferramenta podem ser realizados tratamentos de resfriamento a temperaturas abaixo da temperatura ambiente. A literatura recente tem apresentado diversos artigos sobre os efeitos destes tratamentos, denominados de tratamentos subzero ou criogênicos. A maioria deles apresenta melhorias na resistência ao desgaste, supostamente devido a modificações microestruturais que ocorrem em temperaturas criogênicas. Supõe-se que o tratamento criogênico modifica a forma de precipitação dos carbonetos secundários de revenimento no aquecimento subsequente (até a temperatura ambiente – autorrevenido - ou no revenimento), obtendo uma distribuição mais fina e mais homogênea dos mesmos [6,7]. Entretanto, os mecanismos propostos para explicar os fenômenos que ocorrem durante o tempo de permanência a temperatura criogênica e no aquecimento subsequente (temperatura ambiente ou acima) ainda não estão claros.

2.2 Tratamento Criogênico

O tratamento criogênico vem sendo apresentado como um tratamento térmico com grandes efeitos nas propriedades dos aços tratados termicamente, especialmente em aços ferramenta. A ele são atribuídas melhoras na resistência ao desgaste e na tenacidade dos aços ferramenta. No entanto, os micromecanismos propostos para explicar os fenômenos que ocorrem na microestrutura durante a permanência em temperaturas criogênicas e no aquecimento subsequente (até a temperatura ambiente ou revenimento) não estão estabelecidos de forma clara.

Os principais mecanismos propostos estão relacionados com a: (a) transformação martensítica, sendo eles: i) transformação da austenita retida (γ_R) em martensita (α')^[8,9,10] ii) decomposição e condicionamento da martensita^[10,11,12]; iii) transformação isotérmica da martensita^[7]; ou com (b) a precipitação^[10,6] ou aumento da fração volumétrica^[11,12] de carbonetos η (eta). Estes mecanismos, no entanto, estão diretamente relacionados, como será observado no desenvolvimento da revisão bibliográfica.

Além das dúvidas em relação aos micromecanismos envolvidos no processo de tratamento criogênico, a literatura apresenta diversas nomenclaturas (as quais dificultam para o leitor leigo entender de que processo se trata) e são propostos diversos ciclos térmicos, contendo: i) diferentes temperaturas criogênicas; ii) diferentes tempos de permanência à temperatura criogênica; iii) diferentes posições do revenimento no ciclo térmico (antes ou após o tratamento criogênico); iv) variação no número de revenimentos; v) inserção ou não de etapa de alívio de tensões antes do tratamento criogênico.

A inserção da etapa de alívio de tensões, apesar de não ser tratada isoladamente pela literatura sobre tratamentos criogênicos, aparece em alguns trabalhos, inclusive no trabalho de Meng et al.^[6] que vem sendo o trabalho mais citado nesta área. A etapa de alívio de tensões é importante no procedimento industrial para evitar que matrizes com geometrias complexas, onde o custo da usinagem muitas vezes sobressai ao custo do material, trinquem devido a gradientes térmicos durante o tratamento térmico.

2.2.1 Nomenclaturas para o tratamento criogênico

O dicionário Larousse da Língua Portuguesa ^[13] define: i) criogenia como: “Parte da física que se dedica à produção e manutenção de baixas temperaturas e ao estudo das propriedades da matéria e dos sistemas a elas submetidos.”; e ii) criotemperatura como: “Temperatura baixa, inferior, por convenção, a 120K” (120K = -153°C).

A tabela 1 apresenta as principais (e mais citadas) nomenclaturas apresentadas pela literatura para o tratamento criogênico.

Tabela 1 – Nomenclaturas apresentadas na literatura para o tratamento criogênico.

-60 a -80°C	-125 a -196°C	Referência
Tratamento Criogênico	Tratamento Criogênico	[8]
Tratamento a Frio (Cold Treatment)	Tratamento Criogênico Profundo - TCP (Deep Cryogenic Treatment - DCT)	[14]
Tratamento Subzero	Tratamento Criogênico Profundo - TCP	[15]
Tratamento Criogênico Raso – TCR (Shallow Cryogenic Treatment – SCT)	Tratamento Criogênico Profundo - TCP	[16]

Este trabalho, buscando ser fiel à língua portuguesa e à literatura técnica, utilizará os termos: i) tratamento subzero (TSZ) quando tratar de temperaturas em torno de -80°C (193K - temperatura do gelo seco); e ii) tratamento criogênico (TC) quando tratar de temperaturas em torno de -196°C (77K - nitrogênio líquido). Quando for tratar de forma generalizada será utilizado o termo tratamento criogênico, por ser o mais utilizado na literatura técnica atual.

2.2.2 Reivindicações da literatura para o aço AISI D2

As principais reivindicações apresentadas pela literatura devido à inserção da etapa criogênica são: aumento da resistência ao desgaste ^[8,6,17,15,18,19], aumento da tenacidade ^[20,21] e aumento na dureza ^[22,19,23], podendo o aumento na dureza ser maior para temperaturas subzero do que para temperaturas criogênicas ^[8,9].

É possível verificar que são atribuídas muitas melhorias ao aço AISI D2 quando tratado criogenicamente. No entanto, apesar de muitos autores atribuírem fenômenos, e até mesmo discutirem mecanismos para as transformações ocorrendo à temperatura criogênica ou no aquecimento subsequente, grande parte deles não apresenta uma caracterização microestrutural capaz de validar suas hipóteses. Em

alguns artigos são propostas hipóteses absurdas do ponto de vista metalúrgico, como a precipitação de carbonetos micrométricos devido à inserção da etapa criogênica, como será apresentado adiante.

2.2.3 *Mecanismos Propostos*

2.2.3.1 Transformação da austenita retida em martensita

Segundo Barron ^[8], materiais que são mais susceptíveis à presença de austenita retida (γ_R) durante o tratamento térmico se beneficiarão mais do tratamento criogênico. Isto ocorreria devido ao fenômeno de estabilização da austenita a que estes materiais são submetidos se a têmpera for interrompida à temperatura ambiente, antes do tratamento criogênico. Este efeito de estabilização seria diminuído se o material fosse tratado criogenicamente a -196°C , com resultados superiores ao do tratamento subzero a -84°C . Assim, o melhor desempenho frente ao desgaste seria atribuído a uma transformação mais completa da austenita retida em martensita (α'). No entanto, Barron ^[8], não determina a V_v (fração volumétrica) de γ_R e utiliza uma medida indireta, a dureza do material, que ele apresentou como maior para a temperatura de -84°C . Assim, talvez esteja sendo indicado que a transformação da $\gamma_R \rightarrow \alpha'$ seja facilitada em temperaturas subzero e não criogênicas.

Moore e Collins ^[9] atribuem as melhorias atingidas com o tratamento criogênico do aço AISI D2 à contínua transformação da austenita retida em martensita em temperaturas criogênicas. No entanto, da mesma forma, a máxima dureza atingida foi para as amostras com tratamento subzero a -100°C (comparada com -40 e -196°C), o que segundo autores não permite determinar a que temperatura ocorre a transformação completa da austenita em martensita. Apesar dos autores não terem mencionado, este efeito pode indicar um comportamento em C na curva de cinética de transformação da austenita em martensita, como será discutido em item específico.

No mesmo trabalho, Moore e Collins ^[9] verificaram que a dureza do aço AISI H13 apresentou valores crescentes com a diminuição da temperatura de tratamento criogênico. Estes resultados foram atribuídos à transformação isotérmica da martensita, apesar de em aços tratados termicamente a transformação dominante ser atérmica, a qual também será discutida em item específico.

Oppenkowski ^[7], em estudo sobre o efeito do tempo de permanência do aço AISI D2 a temperatura de -196°C sobre a resistência ao desgaste verificou o aumento desta propriedade com o aumento do tempo de permanência a -196°C. A este resultado foi atribuída a possibilidade de transformação isotérmica da austenita retida em martensita durante a permanência a temperatura criogênica ou no aquecimento subsequente. Devido às baixas temperaturas, a transformação seria desacelerada e seriam necessários tempos maiores para a transformação (outra explicação, que sem ser citado diretamente pelos autores, conduziria a curva de cinética em C da transformação martensítica). Entretanto, os autores concluem que as razões para este comportamento ótimo de tempo e temperatura ainda permanecem obscuras do ponto de vista metalúrgico.

2.2.3.2 Precipitação de carbonetos eta (η)

Meng et al. ^[6], conforme apresentado na figura 2, verificaram que os valores de austenita retida para as amostras tratadas a -50 e -180°C eram praticamente os mesmos, em um aço AISI D2. No entanto, a resistência ao desgaste foi maior para as amostras tratadas a -180°C.

Figura 2 – Fração volumétrica de austenita retida em função da temperatura de tratamento criogênico. As amostras foram submetidas a uma etapa de envelhecimento intermediária entre a têmpera e o tratamento criogênico a 60°C. Adaptado da referência [6].

Segundo Meng et al. ^[6], é conhecido que ocorre deformação do reticulado da martensita em temperaturas criogênicas (será discutido em item posterior). De modo

resumido, eles propõem que o mecanismo para a formação do carboneto η consiste no ligeiro deslocamento dos átomos de carbono devido à deformação do reticulado. A nucleação dos carbonetos ocorreria de forma heterogênea ao longo das faixas ricas em carbono desenvolvidas por meio de uma decomposição espinodal da martensita (que será apresentada em item posterior) A identificação dos carbonetos foi feita por microscopia eletrônica de transmissão, após revenimento a 180°C, os mesmos apresentaram-se na forma de bastonetes com tamanhos variando entre 5 e 10 nm na seção transversal e de 20 a 40 nm no comprimento ^[6].

Yun et al. ^[11], detectaram a presença de carbonetos ultrafinos, da ordem de 2,6 a 6 nm, após o tratamento criogênico (antes do revenimento) no aço AISI M2, utilizando microscopia eletrônica de transmissão. Verificaram também que após revenimento triplo a 560°C, houve aumento no tamanho dos mesmos, mas, aparentemente permanecendo menores do que nos aços tratados convencionalmente. Segundo eles a capacidade dos átomos de carbono se difundirem aumenta com o aquecimento até a temperatura ambiente (o que é senso comum, a difusibilidade aumenta em função do aumento da temperatura), quando os átomos se movem curtas distâncias para os contornos de maclas ou outros defeitos, precipitando carbonetos finos coerentes com a martensita.

Huang et al. ^[12], com o aço AISI M2, concluíram que o tratamento criogênico facilita a formação de carbonetos e aumenta a população e fração volumétrica dos mesmos, além de promover uma distribuição mais homogênea. Segundo os autores, os resultados apresentados estão consistentes com a literatura (especificamente, Meng et al. ^[6] e Yun et al. ^[11]). No entanto, no trabalho de Huang et al. ^[12], os carbonetos identificados são micrométricos (sendo os menores com 0,5 μm , ou seja, 500 nm). O revenimento por eles realizado foi a 200°C, o qual metalurgicamente não permitiria a precipitação de tais carbonetos. Para a precipitação de carbonetos micrométricos, seria necessária a difusão de elementos de liga substitucionais, o qual é um processo termicamente ativado, que ocorre somente em temperaturas de revenimento mais altas. O estudo foi realizado com microscopia eletrônica de transmissão.

Seguindo esta ideia de aumento da população de carbonetos com distribuição mais homogênea com a inserção da etapa criogênica, diversos outros trabalhos foram publicados sem a devida atenção aos aspectos metalúrgicos, ou seja, qual o

tamanho dos carbonetos que poderiam ter sua precipitação modificada com a inserção da etapa criogênica.

Dentre eles, uma sequência de 10 artigos dos autores Das, Dutta e Ray (serão referenciados conforme necessidade), todos muito parecidos, entre si, mostraram melhorias significativas na resistência ao desgaste do aço AISI D2 tratado criogenicamente. No entanto, toda a discussão destes trabalhos pode ser questionada, questionando-se a metodologia utilizada para obtenção das amostras e o tipo de carboneto estudado.

Em um destes artigos, intitulado “*On the refinement of carbides precipitates by cryotreatment in AISI D2 steel*” [24], os autores apresentam a distribuição de carbonetos apresentada na figura 3, na qual os carbonetos chamados de CSP (Carbonetos Secundários Pequenos) tem na faixa de 0,1 μm (100 nm) a 1 μm (1000 nm). Carbonetos com este tamanho só poderiam precipitar no campo $\gamma +$ carbonetos, não há possibilidade destes carbonetos (M_7C_3) dissolverem-se ou precipitarem em temperaturas criogênicas ou mesmo em temperaturas de revenimento (neste trabalho 210°C), já que seria necessária a difusão de elementos substitucionais para tal transformação.

Figura 3 – Distribuição dos carbonetos secundários pequenos (CSP) apresentados sem (T+R) e com (T+TC+R) o tratamento criogênico. Adaptado da referência [24].

Uma possível explicação para os resultados apresentados na figura 3 seria um artefato de observação, já que a microestrutura inicial era intrinsecamente

heterogênea em relação à distribuição dos carbonetos, como apresentado em outro trabalho (figura 4) ^[25]. A microestrutura inicial do aço em estudo, conforme apresentado na figura 4, mostra que a estrutura eutética de carbonetos oriunda da solidificação ainda é visível, os carbonetos secundários (figura 5) provavelmente precipitaram no estado sólido durante o resfriamento do lingote e foram esferoidizados durante a austenitização no campo γ + carbonetos. Das microestruturas por eles apresentadas, pode-se inferir que a deformação durante o forjamento das barras não foi suficiente para distribuir uniformemente os carbonetos eutéticos e, conseqüentemente, remover as heterogeneidades de composição oriundas do processo de solidificação. Apesar dos autores ^[25] mencionarem a presença destes carbonetos eutéticos, eles afirmam que isto não é um problema, pois, todas as amostras possuem a mesma fração volumétrica e elas não são alteradas com o tratamento térmico.

Figura 4 – Microestrutura inicial do aço AISI D2 estudado por Das et al. ^[25]. CSs: Carbonetos Secundários; CPs: Carbonetos Primários. Adaptados da referência [25].

Figura 5 – Micrografias apresentadas por Das et al. ^[25] como representativas de (a) tratamento térmico convencional; (b) subzero a -75°C ; (c) subzero a -125°C ; e (d) criogênico a -196°C . Todas austenitizadas a 1020°C e revenidas a 210°C por duas horas (TC entre têmpera e revenimento). CSGs: Carbonetos Secundários Grandes; CSPs: Carbonetos Secundários Pequenos. Adaptado da referência [25].

2.2.4 Alívio de Tensões

Devido ao gradiente térmico a que a peça é submetida durante o tratamento criogênico, frequentemente na prática industrial é necessária a realização de uma etapa de alívio de tensões entre a têmpera (resfriamento até a temperatura ambiente) e o tratamento criogênico.

O Heat Treater's Guide ^[26], conhecido manual para tratadores térmicos, apresenta este tratamento com o nome de “Estabilização” e opcional no ciclo térmico dos aços da série D (aços para trabalho a frio com alto cromo). Segundo o manual ^[26] trata-se de um revenido de alívio de tensões entre 150 e 160°C por um curto período antes de resfriar a peça a -85°C , em especial para peças com geometrias complexas e com mudanças abruptas no tamanho das seções; com revenimento logo após a peça alcançar a temperatura ambiente. Aparentemente, o Heat Treater's Guide denomina de “Estabilização” a soma dos tratamentos térmicos de alívio de tensões (AT) e subzero.

Como citado anteriormente, nenhum trabalho relacionado ao tratamento criogênico deu a devida atenção a este tratamento, apesar de tê-lo utilizado, mesmo que em temperatura inferiores.

Meng et al. ^[6] realizaram uma etapa de envelhecimento a 60°C (não mencionaram o tempo) entre a têmpera e o tratamento criogênico. Utilizaram duas temperaturas de austenitização (1100 e 1020°C) e tratamentos subzero a -50°C e criogênico a -180°C. Os valores de austenita retida por eles obtidos, antes e após os tratamentos criogênicos são apresentados na figura 2. Meng et al. ^[6] não fizeram nenhuma discussão em relação a estabilização da austenita retida, no entanto, como pode ser observado na figura 2, não ocorre a transformação completa da austenita retida em martensita e, além disso, apesar da amostra austenitizada em menor temperatura conter menor teor de austenita retida após a têmpera, não há variação entre as duas temperaturas subzero. Na amostra austenitizada em temperatura mais elevada o efeito da estabilização da austenita é menor, ocorrendo maior transformação, fenômeno que será discutido adiante.

2.2.5 Revenimento

A etapa de revenimento é outro assunto muito discutido na literatura e que apresenta variações entre os trabalhos. Uma primeira discussão encontrada na literatura é a posição da etapa de revenimento, se antes ou após o tratamento criogênico, outros aspectos são a temperatura e o número de ciclos de revenimento. Além disso, há trabalhos que apresentam a formação de uma determinada fração volumétrica de carbonetos η como o objetivo do revenimento após o tratamento criogênico.

Yun et al. ^[11] afirmam que se o TC for realizado entre a etapa de têmpera e a de revenimento, após o tratamento criogênico somente 1,5% da austenita retida permanecerá na microestrutura e que se o TC for realizado após a etapa de revenimento, cerca de 5% da austenita permanecerá retida na microestrutura do aço rápido AISI M2. Segundo os autores, isto ocorre devido à estabilização da austenita durante a etapa de revenimento quando a mesma é realizada antes do tratamento criogênico.

Moore e Collins ^[9] realizaram uma série de experimentos para verificar o efeito dos parâmetros do tratamento criogênico na dureza de aços ferramenta (AISI D2 e

Vanadis 4). Eles determinaram a curva de revenimento para estes dois aços, a figura 6 apresenta a curva de revenimento do aço AISI D2, com e sem o tratamento criogênico. As amostras foram austenitizadas a 1075°C em forno à vácuo e temperadas com nitrogênio gasoso até a temperatura de 50°C (note que esta temperatura pode ser considerada como temperatura de alívio de tensões em item posterior) e na sequência metade das amostras foram revenidas e metade foram tratadas criogenicamente a -196°C/15 min e depois revenidas. As amostras tratadas criogenicamente foram submetidas a um único revenimento por 2 horas e as não tratadas criogenicamente a duplo revenimento por 2 horas cada. Segundo os autores era de se esperar a ausência do pico de dureza secundária nas amostras com TC devido à menor quantidade de austenita retida. Os autores partiram do pressuposto de que se não há austenita retida, não é necessário duplo revenimento. No entanto, os mecanismos envolvidos no primeiro revenimento dos aços ferramenta não se resumem a transformação da austenita retida em martensita, e o fato de os revenimentos não terem sido realizados da mesma forma, dificulta a interpretação destes resultados.

Figura 6 - Curva de revenimento do aço AISI D2. Tratamento convencional (20°C): têmpera (1075°C) + revenimento duplo por duas horas. (-196°C): têmpera (1075°C) + TC (-196°C/15min) + revenimento único por duas horas. Adaptado da referência [9].

Silva et al. ^[27] não detectaram mudança no pico de dureza secundária em um aço AISI D2 quando austenitizado para têmpera à 1010°C e 1040°C com a inserção de TC a -196°C/15 minutos e de uma etapa de alívio de tensões (130°C/90 minutos) entre a têmpera e o TC, conforme figura 7. No entanto, foi detectado um pequeno

desvio para a direita após o pico de dureza secundária nas amostras com tratamento criogênico.

Figura 7 – Curva de revenimento para amostras de um aço AISI D2 austenitizadas a 1010 e 1040°C, temperadas em óleo, com etapa de alívio de tensões (130°C/90 minutos) para as amostras com TC/15 minutos. BT – bruta de tempera; R – revenimento; TC – tratada criogenicamente. Desvio de 0,2 HRC ^[27].

Recentemente, Oppenkowski et al. ^[7] determinaram as curvas de revenimento do aço AISI D2 para temperaturas de austenitização de 980°C e 1080°C, conforme figura 8. No entanto, não fica claro no trabalho o número de revenimentos para as amostras sem TC, com TC foi um único revenimento. O comportamento das curvas é bastante parecido com os resultados de Moore e Collins ^[9].

Figura 8 – Curvas de revenimento para amostras com tratamento térmico convencional e com tratamento criogênico para o aço AISI D2. (a) Temperatura de austenitização de 980°C; (b) Temperatura de austenitização de 1080°C. Adaptado da referência [7].

Pellizari e Molinari ^[17] determinaram a curva de curva de revenimento do aço AISI D2 (sob a nomenclatura X155CrMoV12), como mostrado na figura 9, com somente um revenimento de 1 hora para todas as amostras (com e sem TC). As amostras foram austenitizadas a 980°C e verificou-se o mesmo comportamento apresentado nas figuras 6 e 8 com supressão do pico de dureza secundária para as

amostras tratadas criogenicamente. A isto foi atribuída a menor presença de austenita retida disponível para as reações de revenimento, como a precipitação de carbonetos submicroscópicos de Cr e Mo ^[17]. No entanto, a precipitação de carbonetos no revenimento ocorre preferencialmente nos defeitos da martensita supersaturada em C, assim, a presença de maior fração volumétrica de austenita retida dificultaria as reações de revenido (da martensita).

Figura 9 – Curva de revenimento para o aço AISI D2 com e sem tratamento criogênico. As amostras foram austenitizadas a 980°C e submetidas a um único revenimento de 1 hora. Adaptado da referência [17].

A figura 10 apresenta curvas de revenimento do aço AISI D2 para diversas temperaturas de austenitização e revenimentos duplos por duas horas cada ^[28]. Verifica-se que nas curvas apresentadas nas figuras 8 ^[7] e 9 ^[17], não foram realizados revenimentos para as temperaturas iniciais apresentadas nos gráficos (uma temperatura intermediária seria 100°C). Segundo Mendanha ^[28], a elevação da dureza verificada para baixas temperaturas de revenimento está associada à precipitação de carbonetos ϵ . Desta forma, as figuras 8 ^[7] e 9 ^[17] deveriam tratar o ponto de dureza “como temperado” como um ponto isolado, e não fazendo parte da curva de revenimento.

Figura 10 – Curvas de revenimento para o aço AISI D2. As amostras foram austenitizadas sob vácuo por 30 minutos e temperadas em óleo, os revenimentos duplos foram realizados por 2 horas cada ^[28].

Nos experimentos de Mohan Lal et al. ^[29] (com os aços AISI D3, AISI M2 e AISI T1) a etapa de tratamento criogênico foi realizada entre a têmpera e o revenimento e após têmpera + revenimento. Certificaram-se de que não havia austenita retida em nenhuma das amostras por meio de análise de difração de raios-X. Nas primeiras a resistência ao desgaste foi maior, e em ambas a resistência ao desgaste foi maior do que nas amostras tratadas convencionalmente (têmpera + revenimento). Pellizari e Molinari ^[17] estudaram o efeito da posição do tratamento criogênico em relação aos revenimentos (antes ou após) no aço AISI D2 e verificaram, da mesma forma que Mohan Lal et al. ^[29], que o efeito do tratamento criogênico é mais pronunciado (em relação à resistência ao desgaste) quando realizado antes do revenimento. Além disso, Pellizari e Molinari ^[17] obtiveram melhores resultados quando o segundo revenimento foi realizado a 240°C (comparado com duplo revenimento a 500°C). Isto foi atribuído a não coalescência dos carbonetos em temperaturas mais baixas.

Desta forma, os trabalhos ^[17,29] apontam que a inclusão da etapa de criogenia no ciclo térmico melhora as propriedades mecânicas e tribológicas dos aços ferramenta qualquer que seja a sua posição. No entanto, se o tratamento criogênico for realizado entre a têmpera e o revenimento a melhora nestas propriedades é ainda maior.

Segundo Yen apud Kamody ^[30] o ciclo térmico com a etapa de criogenia pode ser escolhido visando uma determinada fração volumétrica de carbonetos η precipitados após têmpera + tratamento criogênico + revenimento, sendo esta uma função da temperatura e do tempo de revenimento. Eles não citaram o modo utilizado para medição de fração volumétrica dos carbonetos η , mas apresentaram resultados nos quais verifica-se que quanto maior o tempo e maior a temperatura de revenimento, maior será a fração volumétrica de carbonetos η . Segundo eles há uma fração volumétrica ótima para a resistência ao desgaste em torno de 5%, acima disto a resistência ao desgaste torna-se constante (a máxima fração volumétrica de carbonetos η obtida por eles foi de 6%).

Yen apud Kamody ^[31] determinou então ciclos de revenimento para a precipitação de 5% de carbonetos (temperaturas altas – tempos curtos; temperaturas baixas – tempos longos), conforme apresentado na tabela 2. Estes resultados, no entanto, trazem dúvidas visto que a literatura, em geral, tem demonstrado dificuldades em identificar os carbonetos η (que seriam nanométricos).

Tabela 2 – Temperatura de revenimento em função do tempo para precipitação de 5% de carbonetos η ^[31].

T (°C)	650	595	540	480	425	370	315	260	205	150
t (min/cm)	2	4	8	12	30	45	75	90	120	150

2.2.6 Resumo do Ciclo Térmico do Aço AISI D2 com TC

Mais uma vez, este trabalho não busca fazer uma revisão completa de todos os mecanismos que possam ocorrer durante o ciclo térmico dos aços. Pretende-se apresentar uma revisão das transformações de fases que possam, de alguma forma, ser influenciadas pela inserção da etapa criogênica.

Após a deformação a quente (forjamento ou laminação) o aço é recozido. O objetivo do tratamento térmico de recozimento é produzir uma dispersão uniforme de carbonetos esferoidizados em uma matriz ferrítica. A uniformidade da microestrutura

produzida pelo recozimento é importante nas etapas posteriores de tratamento térmico e nas aplicações deste aço. Se não houver uniformidade destes carbonetos podem ocorrer trincas durante a têmpera ou diminuição da vida das ferramentas em serviço^[5].

A austenitização do aço, para têmpera, é realizada no campo γ + carbonetos. Uma vez que a austenita é formada ocorre a partição dos elementos de liga e do carbono entre a austenita e os carbonetos em função do equilíbrio a uma dada temperatura. Conforme os carbonetos são dissolvidos (carbonetos esferoidizados durante o recozimento, não ocorre dissolução em quantidade considerável dos carbonetos eutéticos) a composição da austenita é alterada, aumentando a quantidade de carbono e de elementos de liga na mesma^[5]. Quanto maior a temperatura e o tempo de austenitização, mais carbonetos serão dissolvidos, produzindo uma austenita mais estável e grãos maiores, uma vez que os carbonetos agem como limitadores para o crescimento do grão. Quanto mais elementos de liga na austenita, maior o pico de dureza secundária, como observado nas figuras 8^[7] e 10^[28], pois há mais elementos de liga e carbono disponíveis para a precipitação de carbonetos secundários de revenido.

Quanto maior a temperatura de austenitização, menor será a temperatura M_i (temperatura de início da transformação martensítica), devido à maior dissolução de carbonetos a qual enriquece a matriz austenítica em carbono e elementos de liga^[28]. Em aços como o AISI D2, dificilmente a temperatura M_f (temperatura final de transformação martensítica) é alcançada. Desta forma, aplicam-se tratamentos subzero para que ocorra uma transformação adicional da austenita em martensita em temperaturas abaixo da temperatura ambiente^[5].

Estes tratamentos abaixo da temperatura ambiente também são denominados de tratamentos criogênicos e a eles vem sido atribuídos mais fenômenos do que simplesmente a transformação da austenita retida em martensita. Os principais são a decomposição e condicionamento da martensita^[10,11,12] e a precipitação^[10,6] ou aumento da fração volumétrica^[11,12] de carbonetos η (eta).

No entanto, há muita confusão na literatura sobre tratamentos criogênicos dos aços ferramenta em relação a que tipo de carbonetos pode ter sua precipitação influenciada por tais tratamentos. Das et al.^[25] apresentam modificações nos carbonetos secundários micrométricos (formados no campo γ + carbonetos ou

durante revenimento em altas temperaturas no campo α + carbonetos) devido a etapa criogênica.

No entanto, a única oportunidade para a precipitação de carbonetos após o tratamento criogênico é durante o revenimento. Os carbonetos precipitados durante o tratamento térmico de revenimento são finos, abundantes e distribuídos uniformemente, com tamanhos entre 30 e 70 nm^[32]. Tais carbonetos secundários precipitam preferencialmente ao longo das ripas ou placas de martensita e frequentemente são coerentes com a matriz, com relações de orientação bem estabelecidas^[33].

2.3 Martensita

A transformação martensítica é uma transformação de estado sólido, a qual ocorre sem difusão (Nishiyama^[34]). A nucleação não ocorre de forma aleatória. Ao contrário, há locais preferenciais pré-existentes para a nucleação e estes locais podem ser os defeitos do reticulado (Jones e Entwisle apud Nishiyama^[34]).

A maior parte dos aços martensíticos pertence a uma categoria na qual a martensita é atérmica. Nesta categoria a transformação martensítica inicia à temperatura M_i e continua enquanto a temperatura diminui. Quando o resfriamento é interrompido, as reações param, e quando o resfriamento é reiniciado, a transformação recomeça. Estas reações ocorrem somente enquanto a temperatura está mudando (no resfriamento ou no aquecimento até temperaturas ambiente)ⁱ^[34].

A figura 11^[34] apresenta estruturas martensíticas típicas em aços carbono. Em (a) é apresentada a estrutura martensítica de um aço com 0,2%C, sendo ela na forma de ripas e contendo alta densidade de discordâncias. Em (b), um aço contendo 0,8%C com estrutura de placas e ripas, com discordâncias e maclas. E em (c), um aço com 1,4%C com martensita na forma de placas e grande quantidade de maclas^[34].

Verifica-se da figura 11 que quanto menor o teor de carbono na liga, mais refinada é a estrutura martensítica, ou seja, com martensita na forma de feixes de ripas e menos de placas. Também é amplamente conhecido que aumentando-se o

ⁱ Assume-se que a transformação é atérmica, no entanto, pode continuar ocorrendo ao aquecer a amostra submetida a temperaturas muito baixas, nas quais não haveria energia disponível para a reação.

teor de carbono na austenita, a temperatura M_i diminui. Assim, pode-se dizer que a transformação martensítica que ocorre em temperaturas mais baixas produz uma martensita mais grosseira (desde que ainda haja espaço para o crescimento das mesmas).

A estrutura da martensita no aço AISI D2 corresponde (aproximadamente) à estrutura apresentada na figura 11(c), na forma de placas com muitas maclas internas. Na martensita em forma de ripas, a austenita retida apresenta-se em forma de filmes, entre as ripas. Na martensita em forma de placas, a austenita retida apresenta-se na forma de blocos entre as placas.

Microscopia ótica

Microscopia eletrônica de transmissão

Figura 11 – Estrutura martensítica de aços temperados. (a) 0,2%C; martensita na forma de ripas – a α' contem um grande número de discordâncias. (b) 0,8%C; martensita na forma de ripas e de placas – a α' contem discordâncias e maclas internas. (c) 1,4%C, martensita na forma de placas – a α' contem muitas maclas internas. Adaptado da referência [34] apud Inoue e Matsuda.

2.4 Martensita Isotérmica

Em alguns casos a martensita pode ser formada isotermicamente, sendo chamada de martensita isotérmica (e não a bem conhecida martensita atérmica) ^[34].

Kurdjumov e Maksimova apud Cech e Hollomon ^[35] apresentaram trabalhos experimentais com aço manganês, aço alto carbono e com a liga Fe-Ni-Mn nos quais a martensita era formada isotermicamente em uma determinada faixa de temperaturas. Eles verificaram que em alguns casos a formação da martensita podia ser suprimida pelo resfriamento rápido até a temperatura do nitrogênio líquido. A partir de observações microestruturais da martensita formada isotermicamente, eles concluíram que este fenômeno é controlado por nucleação e não por crescimento.

Para validar os resultados de Kurdjumov e Maksimova, Cech e Hollomon fizeram experimentos que resultaram em curvas de tempo-temperatura-transformação para a martensita, conforme apresentado na figura 12 ^[35].

Figura 12 – Curva TTT para a formação de martensita em uma liga Fe-Ni-Mn. Adaptado da referência ^[35].

Eles ^[35] concluíram que, para a liga Fe-Ni-Mn por eles estudada, com temperatura M_i abaixo da temperatura ambiente:

- i. A formação isotérmica da martensita ocorre na faixa de temperaturas entre -79°C e -196°C . A taxa de formação aumenta com a diminuição da

temperatura até -128°C e diminui com o resfriamento para temperaturas mais baixas.

- ii. A formação de martensita pode ser suprimida completamente para esta liga com têmpera rápida abaixo da temperatura ambiente.
- iii. Uma estabilização parcial da austenita pode ocorrer com o envelhecimento à temperatura ambiente, tanto antes do tratamento subzero como após alguma transformação isotérmica.
- iv. A transformação isotérmica ocorre devido ao atraso na formação de núcleos de martensita seguido pelo crescimento rápido até o tamanho completo das ripas de martensita.

Estes resultados ^[35] dão suporte ao argumento de Oppenkowski et al. ^[7] de que a transformação martensítica seria desacelerada devido à temperatura criogênica (-196°C) e de que seriam necessários tempos maiores para a transformação completa ^[7]. Esta hipótese, no entanto, não foi verificada em relação à Vv de γ_R (não medida), mas foi somente uma hipótese para explicar o aumento na resistência ao desgaste quando o TC foi realizado em tempos prolongados.

Segundo Nishiyama ^[34], mesmo no caso da transformação isotérmica da martensita não se poderia rejeitar por completo a hipótese de que ocorre uma nucleação autocatalítica. Pati e Cohen apud Nishiyama ^[34], em uma liga Fe-24%Ni-3%Mn, verificaram que o número de embriões é aproximadamente constante na faixa de temperaturas de -80 a -196°C . Verificaram também que a energia livre de ativação calculada a partir de medidas da cinética global da reação isotérmica diminui com a diminuição da temperatura.

Desta forma, o TC pode estar agindo na transformação martensítica de modo que não necessariamente seja uma “transformação mais completa”, como citado por diversos autores, da γ_R em α' .

2.5 Envelhecimento (Condicionamento) da Martensita Virgem

Os tratamentos TC e TSZ possuem uma parcela dos mecanismos de transformações de fases envolvidos que pode ser atribuída ao envelhecimento da martensita, como será visto a seguir.

Taylor e Cohen ^[36] definem o envelhecimento como todos os fenômenos relevantes de pré-precipitação de carbonetos (diferentemente do primeiro estágio do

revenimento) que ocorrem na martensita virgem. Esta definição será utilizada no decorrer deste trabalho de modo a facilitar a divisão dos fenômenos/mecanismos que ocorrem antes/durante/depois do TC.

A figura 13 apresenta um resumo esquemático das principais mudanças microestruturais que ocorrem durante o envelhecimento (e revenimento) da martensita inicialmente virgem, em função da resistividade elétrica e tensão de escoamento (liga Fe-Ni-C). O regime I, não apresentado na figura, corresponde à transformação da γ_R e não seria parte do processo de envelhecimento da martensita. O principal fenômeno do envelhecimento ocorre quando a martensita virgem se decompõe de forma espinodal, regime II, formando uma estrutura modulada com regiões de alto e baixo carbono. Nas imagens de MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão), os respectivos aumentos na amplitude (Δc) e comprimento de onda (λ) das modulações de carbono são designados de subestágios A1 e A2. Um possível ordenamento dos átomos de carbono constitui o subestágio A3. Alternativamente, os subestágios A1 e A2 também podem estar associados à formação de agrupamentos de carbono distribuídos aleatoriamente e subsequente evolução da estrutura modulada pela tensão induzida pelo alinhamento destes agrupamentos. O regime III é incluído porque constitui o fim do envelhecimento e o início dos estágios subsequentes do revenimento, em particular, a precipitação de carboneto ϵ (nos agrupamentos de carbono formados nas regiões de alto carbono) no estágio T1 e a precipitação de cementita no estágio T3^[36].

Figura 13 - Resumo esquemático das mudanças estruturais que ocorrem na martensita virgem (liga Fe-Ni-C) durante o envelhecimento da mesma. Adaptado da referência [36].

A decomposição espinodal é uma transformação na qual não existe nucleação. De acordo com a representação esquemática apresentada na Figura 14(I)(a), considerando um diagrama de equilíbrio com um “gap” de miscibilidade, se uma liga com composição X_0 for solubilizada à temperatura T_1 e então temperada à temperatura T_2 a composição inicial será a mesma e a energia livre será G_0 na curva da Figura 14(I)(b). Entretanto, a liga (para composições dentro do “espinodal químico”) estará imediatamente instável devido às pequenas flutuações na composição, que produzirão regiões ricas em A e regiões ricas em B que farão com que a energia livre total diminua. Desta forma uma difusão do tipo “up-hill” (montanha acima) acontecerá, como mostrado na Figura 14(II), até que um equilíbrio das composições X_1 e X_2 seja alcançado ^[37].

Figura 14 – Representação esquemática da decomposição espinodal. (Ia): diagrama de equilíbrio com um “gap” de miscibilidade; (Ib): curva de energia livre correspondente ao digrama acima; (II): representação esquemática dos perfis de composição para tempos crescentes em uma liga temperada dentro da região espinodal (X_0 em (Ia)). Adaptado da referência [37].

Meng et al.^[6] observaram a estrutura da martensita do aço AISI D2 por MET após o revenimento a 180°C/10 min, segundo eles a amostra sem TC apresenta uma martensita com estrutura modulada (com decomposição espinodal) grosseira e a amostra com tratamento subzero apresenta uma estrutura “*tweedlike*”, que seria uma estrutura modulada mais fina. Apesar de não especificar diretamente a estrutura da martensita na amostra com TC, em suas discussões, indica que a estrutura é modulada e mais refinada que as anteriores.

2.6 Estabilização da Austenita Retida

Como já citado anteriormente, a etapa de alívio de tensões (também denominada de envelhecimento na literatura sobre tratamentos criogênicos^[6]), realizada entre a têmpera e o tratamento criogênico, é importante no procedimento industrial para evitar trincas devido a gradientes térmicos durante o tratamento térmico. No entanto, esta etapa pode apresentar um forte efeito estabilizador da austenita, como descrito em trabalhos anteriores^[38,39,40].

Cohen apud Roberts et al. ^[41] mostrou que quanto maior o tempo de permanência a 60°C, maior a porcentagem de austenita retida a não se transformar em martensita em temperaturas subzero, conforme a figura 15. Segundo este gráfico, uma amostra com 10% de austenita retida, mantida por 50 horas a 60°C, quando submetida a -150°C por outras 50 horas transformará apenas cerca de 2% da austenita retida em martensita.

Figura 15 - Atraso na transformação martensítica em função do tempo de permanência a 60°C, em um aço contendo 1,1%C-0,2%Si-0,3%Mn. Adaptado da referência [41].

As explicações dos mecanismos que causam a estabilização da austenita com a inserção de patamar isotérmico são complexas. De acordo com Honeycombe ^[4], a formação de agulhas de martensita provoca deformação plástica na matriz em torno dela, o que pode resultar em altas concentrações de discordâncias na austenita. A interação de parte destas discordâncias (da austenita) com as discordâncias nos contornos da martensita fará com que as mesmas não possam mais se mover, e assim, as agulhas não possam mais crescer. Segundo Honeycombe ^[4], qualquer fenômeno que encoraje este processo causará estabilização, como por exemplo, a permanência em temperaturas intermediárias que fornece tempo para a relaxação, ou seja, a movimentação das discordâncias, bem como, o travamento das discordâncias por átomos de carbono, formando atmosferas de Cottrellⁱⁱ.

ⁱⁱ Devido à deformação do reticulado causada pelos átomos intersticiais há um campo de tensões com alta energia em torno dos mesmos. Quando os átomos intersticiais movem-se para os campos de tensão das discordâncias há uma redução desta energia. A atmosfera de Cottrell é a formação de concentrações ou "atmosferas" de átomos intersticiais ao longo dos núcleos das discordâncias ^[4].

De acordo com Nishiyama^[34] quando o envelhecimento (alívio de tensões) é realizado acima da temperatura M_i a estabilização está relacionada com o efeito de ancoramento dos defeitos e discordâncias na interface entre as regiões transformadas e não transformadas devido à formação de atmosferas de Cottrell, tanto diminuindo o número de sítios para nucleação quanto envenenando os pré-núcleos ou embriões, de forma que não possam mais crescer.

Como quanto maior a temperatura de austenitização menor é a M_i (para aços hipereutetóides), haverá menor quantidade de martensita em temperaturas intermediárias e consequentemente menor deformação plástica na austenita. Isto pode explicar a menor taxa de estabilização em amostras austenitizadas a 1100°C (comparada com 1020°C), como apresentado na figura 2^[6].

No entanto, quando o envelhecimento é realizado abaixo da temperatura M_i , ocorreria uma diminuição do número de sítios para nucleação. Os sítios para nucleação, interfaces α'/γ_R e as imperfeições do reticulado que permaneceram na γ_R , seriam enriquecidos por difusão de átomos intersticiais durante o envelhecimento.

Em trabalho anterior^[42], foi verificado que há uma perda da tetragonalidade da martensita durante a permanência em temperaturas utilizadas no tratamento de alívio de tensões. Neste trabalho o aço AISI D2 foi austenitizado a 1040°C por 40 minutos sob vácuo e temperado em óleo (restando cerca de 25% de γ_R). As amostras foram então submetidas a tratamentos isotérmicos a 80°C e 130°C (em banho de óleo) por tempos crescentes de 6 minutos até 30 horas. Foram realizadas medidas de ruído magnético de Barkhausen (RMB) e difração de raios-X em todas as amostras, como apresentado nas figuras 16 e 17. Verificou-se que houve perda da tetragonalidade da martensita e que o método de RMB foi eficiente para captar esta mudança. Não foi constatada diminuição na fração volumétrica de austenita retida.

Figura 16 – Evolução do RMB em função do tempo de permanência a temperatura de envelhecimento. Amostra do aço AISI D2 austenitizado a 1040°C/40min e temperado em óleo. T – condição como temperada^[42].

Figura 17 – Evolução do parâmetro c/a da martensita em função do tempo de permanência a temperatura de envelhecimento para o aço AISI D2 austenitizado a 1040°C/40 min e temperado em óleo. T – condição como temperado^[42].

Okamoto e Odaka apud Nishiyama^[34] apresentaram uma curva para o envelhecimento, figura 18, com forma bastante similar à apresentada na figura 16. Note que na figura 16 (Mi em torno de 160°C) para a temperatura de 130°C o valor do RMB primeiro diminui, depois aumenta até 30 horas. Na figura 18 (Mi em torno de 110°C), o valor θ (quantos °C diminui a temperatura Mi) primeiro aumenta e depois diminui (10^5 s equivale a 28 horas). Provavelmente as duas curvas estejam

detectando o mesmo fenômeno. Segundo Nishiyama^[34] o aumento inicial de θ com o tempo de envelhecimento é devido tanto à segregação ou difusão de átomos intersticiais para dentro dos sítios de nucleação quanto à difusão de átomos intersticiais da α' para a γ_R (aumentando a M_i). Na sequência, os átomos de C segregados começam a formar agrupamentos. Átomos de C da γ_R participam deste processo de agrupamento empobrecendo-a em C e assim aumentando a M_i (diminuindo θ) após passar por um pico. O crescimento anormal de θ a 200°C (acima da M_i) após a queda é atribuído a uma transformação bainítica.

Figura 18 – Diminuição da temperatura M_i da austenita retida devido ao envelhecimento (Fe-1,63%Cr-1,06%C). Adaptado da referência [34].

Como citado anteriormente, segundo Taylor e Cohen^[36] o fenômeno de envelhecimento da martensita virgem está relacionado com os fenômenos de pré-precipitação de carbonetos^[36]. Desta forma, neste trabalho serão tratados de forma diferenciada os fenômenos de difusão de C da martensita para austenita e para agrupamentos de C (pré-precipitação). O fenômeno de difusão de C da martensita para a γ_R será chamado de partição, como apresentado por Speer et al.^[43].

Speer et al.^[43] apresentam um modelo de partição de carbono para a austenita retida após a transformação martensítica, que talvez possa ser aplicado aos fenômenos em questão, considerando-se haver uma interface “pura” austenita/martensita, sem a presença de carbonetos. Eles consideram a ausência de carbonetos secundários dispersos devido à presença de elementos de liga inibidores da precipitação de carbonetos de ferro (como o Si, por exemplo).

Sarikaya et al. apud Speer et al.^[43] apresentaram evidências da partição de carbono saindo da martensita em direção à austenita para os finos filmes entre ripas

durante o resfriamento ou (Gallagher et al. apud Speer et al. ^[43]) durante tratamentos isotérmicos, após a transformação martensítica, em aços contendo Si. A partição de carbono entre a martensita e a austenita, em geral, não é considerada, pois, a temperatura seria tão baixa para ser considerada uma quantidade significativa de difusão ou por que a supersaturação é considerada como sendo eliminada por processos competitivos, como a precipitação de carbonetos.

O processo chamado de Q&P (têmpera e partição) ^[43] apresenta um modelo no qual é assumida uma interface estacionária entre a ferrita (martensita) e a austenita e requer um potencial químico de carbono uniforme nas duas fases, criando uma condição de equilíbrio metaestável identificada como um paraequilíbrio forçadoⁱⁱⁱ (*constrained paraequilibrium*). O processo Q&P cria uma mistura de martensita menos saturada em carbono com uma austenita enriquecida em carbono.

Em continuação ao trabalho de Speer et al. ^[43], Moor et al. ^[44] realizaram um estudo em ligas FeCMnSi, FeCMnAl e FeCMnAlSi por meio de dilatometria para estudar o revenimento nestas ligas apresentadas como promissoras para o processo de Q&P. A figura 19 apresenta a curva de dilatometria por eles obtida para a liga FeCMnAl. É interessante notar que a temperatura de partição destas ligas é de 300°C, ou seja, acima da temperatura de pré-precipitação de carbonetos (segregação e agrupamento de C) e de precipitação do carboneto ϵ/η .

ⁱⁱⁱ A condição de paraequilíbrio forçado é definida pela ausência completa de movimentos de átomos de Fe ou substitucionais, com liberdade para os átomos de C ou intersticiais migrarem conforme necessário. Como no paraequilíbrio, o paraequilíbrio forçado pressupõe que somente átomos intersticiais movem-se em distâncias maiores do que as dimensões de uma célula unitária. Diferentemente do paraequilíbrio, sob as condições do paraequilíbrio forçado não ocorrem movimentos em curtas distâncias (*short-range*) de átomos de Fe ou substitucionais nas interfaces e não ocorre migração de interface ^[44].

Figura 19 – Derivada da curva de dilatometria de um aço FeCMnAl, mostrando 5 eventos sendo 1 de pré-precipitação e 4 de revenimento. Adaptado da referência [44].

O gráfico apresentado por Speer et al. [43], figura 20, ilustra o que já é de conhecimento comum: a solubilidade de C na ferrita é menor em temperaturas mais baixas.

Figura 20 – Composições locais calculadas da ferrita e da austenita tendo atividades de C iguais em temperaturas entre 200 e 600°C para uma liga Fe-C. Adaptado da referência [43].

Com o que foi apresentado neste item, parece bastante razoável a hipótese de partição de C saindo da α' para a γ_R , mesmo com a presença de carbonetos, desde que haja uma interface α'/γ_R sem carbonetos.

2.7 Precipitação de Carbonetos Secundários

O revenimento do aço AISI D2, em geral, é feito em duas diferentes faixas de temperaturas, podendo ser revenimento em baixas temperaturas (entre 180 e 250°C) ou em altas temperaturas (entre 500 e 550°C).

Segundo Speich ^[45], em aços médio carbono, a faixa de temperaturas entre 180 e 250°C pode incluir os três primeiros estágios do revenimento, sendo eles: i) segregação de carbono + precipitação de carbonetos ϵ ; ii) decomposição da austenita retida; e iii) precipitação de cementita com morfologia de bastonetes. Hirotsu and Nagakura ^[46], em um estudo em aços martensíticos com alto carbono, mostrou que o primeiro carboneto a precipitar durante a têmpera é o carboneto η com estrutura similar, porém, diferente, do carboneto hexagonal ϵ , sendo que o carboneto η tem morfologia de plaquetas com espessura de 3 a 5 nm e precipita periodicamente ao longo das discordâncias, com intervalo de cerca de 10 nm. Da mesma forma, Meng et al. ^[6] propuseram que o tratamento criogênico facilita a precipitação preferencial de carbonetos η finos.

Segundo Speich ^[47], a precipitação de carbonetos ϵ ocorre devido à supersaturação em carbono nas discordâncias que tem baixa energia. Hirotsu e Nagakura ^[46], no entanto, apresentam o carboneto η -Fe₂C como o fruto do primeiro estágio do revenimento em martensitas com alto carbono. No procedimento experimental utilizado por eles ^[46], no entanto, as amostras são resfriadas em nitrogênio líquido antes do revenimento a 120°C, primeiro estágio do revenimento.

O trabalho de Hirotsu e Nagakura ^[46] não é muito citado pela literatura técnica-científica. No entanto, note-se que eles trabalharam com martensita de alto carbono e fizeram um tratamento criogênico entre a têmpera e o revenimento. Não consideraram isto, no entanto, como uma variável extra aos experimentos, visto que o objetivo era simplesmente obter uma estrutura completamente martensítica.

Desta forma, a precipitação de carbonetos η no primeiro estágio do revenimento, em detrimento dos carbonetos ϵ , devido à introdução da etapa criogênica, conforme apresentado por Meng et al. ^[6] é plausível.

No revenimento em altas temperaturas ocorre também o quarto estágio do revenimento ou endurecimento secundário ^[45], se houver a presença de elementos de liga formadores de carboneto, como é o caso do AISI D2.

A literatura não apresenta de forma conclusiva se estes carbonetos que precipitam no quarto estágio do revenimento (após $t_{\text{empera}} + TC$), precipitam *in situ* a partir dos carbonetos metaestáveis precipitados em estágios anteriores, primeiro η ou ϵ , depois, eventualmente, θ (cementita), ou se o mesmo é dissolvido para a então precipitação de novos carbonetos. No entanto, Thomson e Miller^[48], apresentam evidências de que o carboneto (Mo_2C) precipitado inicialmente no primeiro estágio do revenimento (em um aço resistente a fluência) vai sendo enriquecido em cromo com o aumento do tempo e da temperatura de revenimento, sendo assim, um processo de crescimento *in situ* e não de dissolução e precipitação de novos carbonetos. No único trabalho sobre tratamento criogênico do aço AISI D2 que mostra evidências do carboneto η , o revenimento foi realizado a $180^\circ C$ ^[6]. No trabalho realizado com o aço AISI M2, que mostra o aparente refino dos carbonetos após triplo revenimento a $560^\circ C$, os carbonetos não são identificados^[11].

Conforme citado anteriormente, Meng et al.^[6] afirmam que é conhecido que ocorre deformação do reticulado da martensita em temperaturas criogênicas, o que outros autores denominam de condicionamento da martensita. Para tanto ele cita o trabalho de Hayakawa et al.^[49]. No entanto, neste trabalho^[49] a temperatura M_i da liga é $-73^\circ C$, enquanto no aço AISI D2 é em torno de $160^\circ C$.

Hayakawa et al.^[49] apresentaram os resultados como uma etapa de envelhecimento da martensita na liga Fe-24,67Ni-0,87C, e concluíram que o mesmo ocorre em dois estágios:

- Estágio I (de -150 a $-50^\circ C$) a reação é sem difusão e apresenta: i) redução do parâmetro c/a ; ii) volume constante da célula unitária;
- Estágio II (a temperatura ambiente) a reação envolve difusão de carbono e apresenta: i) redução no parâmetro c/a ; ii) um novo pico de difração representando uma estrutura cúbica; iii) redução no volume da célula unitária; iv) relação de intensidade anômala nos picos tetragonais.

Estes resultados^[49] coincidem com os fenômenos apresentados no item sobre estabilização da austenita abaixo da temperatura M_i (aqui não se pretende definir se o uso da nomenclatura envelhecimento da α' é adequado ou não, mas, somente foi separado para facilitar o desenvolvimento do texto).

Assim, houve um erro de Meng et al.^[6] ao afirmar que é sabido que ocorre deformação do reticulado da α' em temperaturas criogênicas. Pois, trata-se de duas ligas com temperaturas M_i muito diferentes. E, neste trabalho, está sendo admitido

que os fenômenos ocorrendo dentro de cada faixa estão diretamente relacionados com a posição que a temperatura se encontra dentro da faixa $M_i - M_f$.

Admitindo-se que ocorre um envelhecimento da α' (com a formação de uma estrutura modulada devido à decomposição espinodal) em temperaturas criogênicas, no aço AISI D2, no aquecimento subsequente a zona enriquecida em C será preferencial para a precipitação de carbonetos.

3 OBJETIVOS

O presente trabalho objetiva estudar o efeito das variáveis envolvidas no ciclo de tratamento térmico do aço AISI D2 contendo a etapa criogênica, dentre elas: i) o tempo de permanência a temperatura criogênica; ii) a temperatura criogênica (ou subzero); iii) o alívio de tensões (130°C) antes do tratamento criogênico; e iv) a etapa de revenimento.

O efeito destas variáveis será avaliado por meio de: i) caracterização micro/nanoestrutural, ii) determinação da fração volumétrica de carbonetos; iii) determinação da fração volumétrica de austenita retida; iv) determinação do parâmetro c/a da martensita; e v) determinação da evolução do potencial termo-elétrico.

São utilizadas as técnicas de: i) difração de raios-X; e ii) microscopia eletrônica de varredura.(MEV e MEV-FEG); e iii) potencial termo-elétrico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Material

Os experimentos foram realizados com amostras do aço ferramenta AISI D2 para trabalho a frio, lingotado convencionalmente e laminado a quente até o diâmetro de 52 mm, com grau de deformação de aproximadamente 90 vezes. O diâmetro da barra foi escolhido de forma que fosse possível retirar os diversos tipos de corpos de prova e, além disso, que toda a estrutura bruta de fundição fosse quebrada, com carbonetos distribuídos de forma mais homogênea. As amostras foram sempre retiradas do meio raio da barra e a microestrutura inicial é apresentada na figura 21. O aço foi produzido pela Villares Metals S.A. (Sumaré – Brasil) sob a nomenclatura VD2, e sua composição química é apresentada na tabela 3.

Figura 21 – Microestrutura do aço AISI D2. Estado inicial na condição recozida. Microscopia ótica. Ataque: Villela.

Tabela 3 - Composição química do aço AISI D2 em % peso, Fe - balanço.

C	Mn	Si	Cr	V	Mo
1,51	0,36	0,35	11,9	0,78	0,73

4.2 Ciclos Térmicos e Identificação das Amostras

4.2.1 Primeira Série de Experimentos

Na primeira série de experimentos as amostras foram submetidas aos ciclos térmicos apresentados de forma esquemática na figura 22. As identificações das amostras são apresentas na tabela 4. As amostras foram austenitizadas sob vácuo a $1020^{\circ}\text{C}/40\text{ min}$ e resfriadas em óleo. Os tratamentos de duplo revenimento foram realizados a $210^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ cada, em forno tipo mufla. O TC a $-196^{\circ}\text{C}/36\text{ h}$ foi realizado por meio de imersão em nitrogênio líquido e os tratamentos SZ ($-125^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$ e $-75^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$) foram realizados em criostato disponível no Laboratório de Transformações de Fases da EPUSP, figura 23.

Figura 22 – Representação esquemática dos ciclos térmicos da primeira série de experimentos, contendo diversas combinações de ciclo. Aço AISI D2.

Tabela 4 – Identificações das amostras da primeira série de experimentos.

Identificação	Ciclo Térmico
T1020	$1020^{\circ}\text{C}/40\text{ min}$ (óleo)
TR210	$1020^{\circ}\text{C}/40\text{ min}$ (óleo) + 2x $210^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$
T-196/36hR	$1020^{\circ}\text{C}/40\text{ min}$ (óleo) + $(-196^{\circ}\text{C}/36\text{ h})$ + 2x $210^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$
T-125/10minR	$1020^{\circ}\text{C}/40\text{ min}$ (óleo) + $(-125^{\circ}\text{C}/10\text{ min})$ + 2x $210^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$
T-75/10minR	$1020^{\circ}\text{C}/40\text{ min}$ (óleo) + $(-75^{\circ}\text{C}/10\text{ min})$ + 2x $210^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$

Figura 23 – Criostato disponível no Laboratório de Transformações de Fases da EPUSP.

4.2.2 Segunda Série de Experimentos

Na segunda série de experimentos, as amostras foram austenitizadas a 1040°C sob vácuo por 40 minutos e temperadas em óleo. Os tratamentos criogênicos foram realizados por imersão em nitrogênio líquido (-196°C) e em gelo seco (-80°C). Os tratamentos de alívio de tensões e de revenimento foram realizados em forno tipo mufla. A figura 24 apresenta os ciclos térmicos, de forma esquemática, e a tabela 5 apresenta as identificações das amostras.

Figura 24 – Representação esquemática dos ciclos térmicos da segunda série de experimentos, contendo diversas combinações de ciclo. Aço AISI D2.

Tabela 5 – Identificações das amostras da segunda série de experimentos.

Identificação	Ciclo térmico
R	S20 Recozida
T	S21 1040°/40min (óleo) - Temperada
T+TC/3	S6 1040°/40min (óleo) + -196°C/3h
T+TC/10	S7 1040°/40min (óleo) + -196°C/10h
T+TC/30	S8 1040°/40min (óleo) + -196°C/30h
T+TSZ/3	S9 1040°/40min (óleo) + -80°C/3h
T+TSZ/10	S10 1040°/40min (óleo) + -80°C/10h
T+TSZ/30	S11 1040°/40min (óleo) + -80°C/30h
T+AT	S12 1040°/40min (óleo) + 130°C/1,5h
T+AT+TC/3	S13 1040°/40min (óleo) + 130°C/1,5h + -196°C/3h
T+AT+TC/10	S14 1040°/40min (óleo) + 130°C/1,5h + -196°C/10h
T+AT+TC/30	S15 1040°/40min (óleo) + 130°C/1,5h + -196°C/30h
T+AT+TC/30+R	S16 1040°/40min (óleo) + 130°C/1,5h + -196°C/30h + 2x520°C/2h
T+TC/30+R	S17 1040°/40min (óleo) + -196°C/30h + 2x520°C/2h
T+AT+R	S18 1040°/40min (óleo) + 130°C/1,5h + 2x520°C/2h
T+R	S19 1040°/40min (óleo) + 2x520°C/2h

4.2.3 Terceira Série de Experimentos

Na terceira série de experimentos as amostras foram submetidas a 4 ciclos térmicos iniciais, seguidos de tratamentos isotérmicos cumulativos a 130°C, 210°C, 350°, 450° e 520°C, conforme apresentados de forma esquemática na figura 25. As amostras foram encapsuladas sob vácuo em tubo de quartzo e austenitizadas em forno tipo mufla a 1040°C por 40 minutos. A têmpera foi feita em água. O tratamento de alívio de tensões e os tratamentos isotérmicos a 130°C foram feitos em banho de óleo (dentro de um forno tipo mufla). Para o TC as amostras foram imersas em nitrogênio líquido, com aquecimento em água à temperatura ambiente. Os demais tratamentos isotérmicos foram realizados em banho de sal. Os tratamentos isotérmicos cumulativos consistiram de imersão da amostra no banho isotérmico, resfriamento em água à temperatura ambiente, realização de medições e as mesmas amostras imersas novamente no banho de sal por um acréscimo de tempo, e assim sucessivamente. As identificações dos ciclos térmicos são apresentas na tabela 6. Esta série de experimentos foi realizada no Laboratório Mateis (Materiaux: Ingénierie et Science) do INSA-Lyon (Institut National des Sciences Appliquées de Lyon).

Figura 25 – Representação esquemática dos ciclos térmicos da terceira série de experimentos. (a) ciclos 1 e 4; (b) ciclos 2 e 3. Aço AISI D2.

Tabela 6 – Identificações dos ciclos térmicos da terceira série de experimentos.

Ciclo 1	1040°/40min (água) + tratamento isotérmico
Ciclo 2	1040°/40min (água) + -196°C/2h + tratamento isotérmico
Ciclo 3	1040°/40min (água) + -196°C/24h + tratamento isotérmico
Ciclo 4	1040°/40min (água) + 130°C/1,5h + -196°C/24h + tratamento isotérmico

4.3 Caracterização Metalográfica dos Corpos de Prova

A caracterização qualitativa dos corpos de prova foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e com MEV-FEG (MEV com canhão com emissão por efeito de campo) e caracterização quantitativa por meio de analisador de imagens.

Para a caracterização em MEV e MEV-FEG, os corpos de prova foram preparados por técnicas metalográficas convencionais e submetidos a ataque com reagente Villela entre 10 e 30s, o qual ataca a martensita preferencialmente a

austenita. Assim, possibilitando a identificação da austenita retida e dos carbonetos, os últimos não sendo atacados e ficando em destaque na microestrutura.

Para a determinação da fração volumétrica e distribuição de carbonetos micrométricos, foram obtidas imagens em MEV com elétrons retro-espalhados (BSE – Back Scattered Eletrons) das amostras não atacadas, com aumento de 2.000x. Para cada amostra foram analisadas três micrografias com ajuda do programa ImageJ. O processo de análise, conforme descrito na figura 26, foi o seguinte: (a) a partir da imagem original; (b) o arquivo de imagem foi convertido para cor binária e determinada a fração volumétrica da área. Os diferentes tamanhos de carbonetos foram separados (máscara) e analisados individualmente (figura 26 – (c) a (f)). Com os resultados das três imagens para cada amostra, foi obtido um histograma de distribuição e fração volumétrica dos carbonetos.

Figura 26 – Sequência utilizada para determinação da fração volumétrica de carbonetos com o uso do programa Image J. (a) microestrutura original – elétrons retro-espalhados; (b) imagem binária; (c) máscara mostrando os carbonetos maiores que 5 μ m; (d) máscara mostrando os carbonetos com tamanhos entre 1-5 μ m; (e) máscara mostrando os carbonetos com tamanhos entre 0,1-1 μ m; (f) máscara mostrando os carbonetos menores que 0,1 μ m (provavelmente artefatos ou ruído).

A escolha pelas amostras sem ataque para determinação da fração volumétrica de carbonetos foi feita objetivando minimizar os efeitos que o ataque químico poderia causar nos resultados: i) fração volumétrica de carbonetos maior devido a maior área aparente de carbonetos; e ii) menor fração volumétrica de carbonetos, especialmente dos carbonetos menores, se os mesmos forem arrancados.

4.4 Difração de Raios-X utilizando Radiação Síncrotron

As difrações de Raios-X foram realizadas na linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Os difratogramas foram obtidos com energia de 6,936 keV (compatível com o comprimento de onda da radiação $\text{CoK}_{\alpha 1}$ – 1,78901Å). A determinação do comprimento de onda da radiação utilizada foi realizada através do refino Rietveld com o programa TOPAS Academic de um padrão de Si ultra puro (NIST) cujo parâmetro de rede é conhecido. Da indexação do padrão de Si, também foram determinados os parâmetros intrínsecos ao difratômetro que foram utilizados nas análises dos difratogramas da segunda série de ensaios. Os difratogramas das amostras do aço AISI D2 foram tomados no espaço entre 35° e 125° com passo 0,02° e tempo de contagem de 30 mil detecções pelo contador do monitor por passo. Adicionalmente foi escolhido o uso de um cristal analisador de grafita de modo a eliminar a radiação de fundo tornando possível a avaliação de picos de baixa intensidade além de permitir a separação dos picos de difração para posterior indexação com o programa TOPAS Academic. Após a obtenção dos difratogramas eles foram avaliados com auxílio do programa TOPAS Academic para refino por método de Rietveld, indexação dos picos de difração e determinação dos parâmetros de rede e das frações de fases presentes. Nesta série de ensaios foram quantificadas as frações atômicas das fases austenita, ferrita e do carboneto M_7C_3 e M_2C . Foram identificados também picos de difração em baixos ângulos ($30^\circ < 2\theta < 40^\circ$) que não foram indexados. Devido à baixíssima fração volumétrica destes precipitados (menor que 0,5%) e a não sobreposição dos picos de difração, decidiu-se por não considerar a presença destes carbonetos nas análises^{iv}.

4.5 Ensaios de Potencial Termo-Elétrico (TEP)

Os ensaios de TEP (ou efeito Seebeck) foram realizados no laboratório Mateis do INSA-Lyon, conforme procedimento experimental apresentado por Perez et al. [50]. A figura 27(a) apresenta a vista geral do equipamento utilizado para

^{iv} As análises dos padrões obtidos no LNLS, bem como a determinação dos parâmetros para aquisição dos mesmos, foram gentilmente realizadas pelo M. Eng. Alexandre Bellegard Farina.

determinação do TEP e a figura 27(b) apresenta a representação esquemática da amostra com respectivos blocos de cobre.

Figura 27 – (a) vista geral do equipamento utilizado para determinação do TEP, ou coeficiente de Seebeck. (b) representação esquemática da amostra (A) e dos blocos de cobre (B), com as respectivas diferenças de temperatura que causam uma diferença de potencial ΔV . Adaptado da referência [50].

Para a determinação do TEP, considere um circuito aberto B/A/B composto por dois metais A e B (figura 27(b)). Se for criada uma diferença de temperatura entre as duas junções A/B deste circuito, surgirá uma diferença de voltagem (ΔV) entre os dois segmentos B. O TEP (S_{AB}) de tal circuito, também conhecido como coeficiente de Seebeck, é definido por:

$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

S_{AB} é o TEP relativo do metal A em relação ao metal B, ou seja, é a diferença entre o TEP absoluto dos dois metais: $S_{AB} = S_A^* - S_B^*$.

Foram utilizadas amostras com dimensões 50x4x1 mm. As mesmas foram colocadas no equipamento conforme a figura 27 e fixadas aos dois blocos do metal de referência (cobre). Os dois blocos são mantidos às temperaturas T (15°C) e $T + \Delta T$ (25°C). As temperaturas das duas junções são determinadas por um termopar ultra-fino localizado logo abaixo da superfície do bloco de referência. O TEP relativo é dado pela temperatura média das duas amostras.

4.5.1 Interpretação dos resultados^[50]

O valor absoluto do TEP (S^*) em um material metálico é afetado, em diferentes níveis, por todos os defeitos do reticulado (por exemplo, átomos em solução, discordâncias e precipitados). Assim, pode ser escrito como:

$$S^* = S_0^* + \Delta S_{SS} + \Delta S_d + \Delta S_{PP}$$

onde, S^* é o TEP do metal puro (sem defeitos) e ΔS_{SS} , ΔS_d e ΔS_{PP} são as variações do TEP devido aos elementos em solução sólida, discordâncias e precipitados, respectivamente.

A figura 28(a) apresenta a curva de TEP em função do tempo utilizada para acompanhar a cinética de segregação de átomos intersticiais (C e/ou N) para as discordâncias, em aços ultra-baixo carbono altamente deformados. Como a 120°C, neste aço, não ocorrem os fenômenos de recuperação e precipitação, as variações do TEP ocorrem devido à segregação de átomos intersticiais. A curva apresenta uma evolução sigmoidal.

A figura 28(b) apresenta a evolução do TEP, em uma liga Fe-Cu, para diferentes temperaturas de envelhecimento (de 450°C a 700°C). Para as temperaturas acima de 500°C, a cinética foi acompanhada até o final da precipitação, caracterizada pela estabilização do TEP em um valor final dependente da temperatura.

Ainda sobre a figura 28(b), dois pontos foram deduzidos a partir destas evoluções: i) a evolução sigmoidal da curva mostra quão rápido a precipitação ocorre; com o aumento da temperatura a precipitação é acelerada, até 575°C (acima desta temperatura, a velocidade de precipitação diminui com a temperatura – típico de uma curva com cinética em C); ii) o valor final do TEP é diretamente relacionado com o limite de solubilidade do Cu no Fe (e, portanto, com a fração volumétrica de precipitados).

(a)

(b)

Figura 28 – Curvas típicas do TEP em função da temperatura. (a) Cinética da segregação de C e N nas discordâncias de aços ultra baixo carbono altamente deformados. (b) Cinética de precipitação do cobre no ferro. Adaptado da referência [50].

5 RESULTADOS

5.1 Primeira Série de Experimentos

A figura 29 apresenta a microestrutura das amostras analisadas por MEV com elétrons secundários; é possível observar os carbonetos eutéticos e secundários. Foram utilizadas amostras com 2.000x de aumento para determinação da fração volumétrica de carbonetos, visando a detecção dos carbonetos finos (devido ao alto aumento utilizado, a determinação da fração volumétrica dos carbonetos eutéticos “grandes” foi prejudicada).

Figura 29 - Microestrutura das amostras (a) TR210, (b) T-196/36hR, (c) T-125/10minR e (d) T-75/10minR. Não atacadas. MEV – elétrons retro-espalhados.

A figura 30 apresenta a fração volumétrica de carbonetos, separada por faixa de tamanhos: i) maior que 5 μm; ii) entre 5 e 1 μm; iii) entre 1 e 0,1 μm; e iv) menor que 0,1 μm. Não sendo um valor totalmente confiável a fração volumétrica dos carbonetos menores que 0,1 μm, devido a possibilidade da presença de ruído de

fundo afetando os resultados. A partir destes resultados é possível verificar que não há diferença na fração volumétrica de carbonetos (eutéticos e secundários) nas amostras com e sem tratamento criogênico, dentro da faixa de tamanhos verificada. O erro apresentado para os carbonetos eutéticos (maiores que 5 μm) é devido ao aumento utilizado (seria necessário um número de campos maior para uma detecção aceitável de carbonetos eutéticos com o aumento utilizado), que objetivou a determinação da fração volumétrica dos carbonetos menores. Não foi realizado nenhum esforço para a medição mais acurada dos carbonetos eutéticos (menor aumento ou maior número de campos). Para os demais tamanhos de carbonetos, não há diferença entre as amostras submetidas aos diversos ciclos térmicos. Desta forma, está claro que os carbonetos avaliados não precipitam após o tratamento criogênico ou durante/após o revenimento porque toda a fração volumétrica de carbonetos é a mesma que para a amostra T1020, que é a amostra “como temperada”.

Figura 30 - Fração volumétrica dos diferentes tamanhos de carbonetos das amostras T1020, TR210, T-196/36hR, T-125/10minR e T-75/10minR. Variação para um intervalo de confiança de 95%.

A figura 31 apresenta a microestrutura das amostras após revenimento (a) TR210, (b) T-196/36hR, (c) T-125/10minR e (d) T-75/10minR. É possível notar a presença de carbonetos nanométricos, somados aos carbonetos micrométricos. A amostra TR210, sem tratamento criogênico, foi a única com a presença de austenita retida (visível ao MEV) após revenimento, mostrando que o tratamento criogênico foi eficiente para eliminar a austenita.

Figura 31 - Microestrutura das amostras (a) TR210, (b) T-196/36hR, (c) T-125/10minR e (d) T-75/10minR, mostrando: (a) austenita retida; (a), (b), (c) e (d) - carbonetos eutéticos e nanométricos de revenido. Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.

A figura 32 apresenta em detalhe a micro/nanoestrutura da amostra T-125/10minR. Verifica-se claramente a presença de nanocarbonetos precipitados durante o revenimento delineando as ripas de martensita e a presença de carbonetos secundários.

Figura 32 - Detalhe da microestrutura da amostra T-125/10minR, mostrando os carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica. Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.

A figura 33 apresenta em detalhe a micro/nanoestrutura da amostra TR210, sem tratamento criogênico. É possível verificar a presença de austenita retida (estrutura de blocos), carbonetos secundários e os nanocarbonetos precipitados durante o revenimento.

Figura 33 - Detalhe da microestrutura da amostra TR210, mostrando a austenita retida (bloques), os carbonetos eutéticos e os carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica. Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.

Da comparação das figuras 32 e 33 pode ser dito que o tratamento criogênico causa uma diferença na distribuição de carbonetos secundários de revenido, entretanto, esta diferença não pode ser quantificada: os carbonetos secundários de revenido parecem estar mais alongados na figura 33, indicando um refinamento da nanoestrutura nas amostras tratadas criogenicamente.

As figuras 34 e 35 apresentam em maior detalhe as micro/nanoestruturas das amostras T-196/36hR e TR, respectivamente. Nota-se tanto na figura 34 quanto na figura 35 a presença de γ_R na forma de blocos (provavelmente entre as placas de α').

Figura 34 - Detalhe da microestrutura da amostra T-196/36hR, mostrando a austenita retida (blocos) e carbonetos secundários. Ataque: Villela/10s. MEV-FEG – elétrons secundários.

Figura 35 - Detalhe da microestrutura da amostra TR210, mostrando a austenita retida (blocos) e carbonetos secundários. Ataque: Villela/10s. MEV-FEG – elétrons secundários.

5.2 Segunda Série de Experimentos

A figura 36 apresenta a microestrutura da amostra somente temperada (T). É possível observar a presença de carbonetos eutéticos e secundários, de austenita retida e de martensita. Das fases presentes, a martensita é a única atacada pelo reagente Villela.

Figura 36 - Microestrutura da amostra T (S21), somente temperada, mostrando a presença de carbonetos eutéticos e secundários e de martensita e austenita retida. Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.

A figura 37 apresenta as micro/nanoestruturas das quatro amostras após serem submetidas a duplo revenimento. Nas quatro amostras verifica-se, além dos carbonetos eutéticos e secundários, a presença de carbonetos nanométricos de revenido. Na figura 37(c) é possível observar uma pequena região não atacada, possivelmente com alguma austenita retida residual.

Figura 37 - Microestruturas das amostras após duplo revenimento (S16, S17, S18 e S19) mostrando a presença dos carbonetos nanométricos de revenido (marcações com linha cheia), além de carbonetos eutéticos e secundários e possível austenita retida (marcação com linha tracejada). Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.

As figuras de 38 a 42 apresentam em detalhe as microestruturas apresentadas na figura 37. É possível observar de forma mais clara os carbonetos nanométricos de revenido os quais delineiam a estrutura martensítica.

Figura 38 – Detalhe da figura 37(a), microestrutura da amostra S16 (T+AT+TC/30+2R) mostrando a distribuição dos carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica e carbonetos secundários (micrométricos). Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.

Figura 39 – Detalhe da figura 37(b), microestrutura da amostra S17 (T+TC/30+2R) mostrando a distribuição dos carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica e carbonetos secundários (micrométricos). Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.

Figura 40 – Detalhe da figura 37(c), microestrutura da amostra S18 (T+AT+2R) mostrando a distribuição dos carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica e carbonetos secundários (micrométricos). Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.

Figura 41 – Detalhe da figura 37(d), microestrutura da amostra S19 (T+2R) mostrando a distribuição dos carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica e carbonetos secundários (micrométricos). Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.

As figuras 42 e 43 mostram em detalhe ainda maior as microestruturas apresentadas nas figuras 39 e 41, sendo possível observar a morfologia dos carbonetos de revenido nanométricos.

Figura 42 – Microestrutura da amostra S17 (T+TCP/30h+2R) – figuras 37(b) e 39 - mostrando a distribuição dos carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica e carbonetos secundários (micrométricos). Ataque: Villela/10s. MEV/FEG – elétrons secundários.

Figura 43 – Microestrutura da amostra S19 (T+2R) – figuras 37(d) e 41 - mostrando a distribuição dos carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica e carbonetos secundários (micrométricos). Ataque: Villela/10s. MEV/FEG – elétrons secundários.

A figura 44 apresenta os difratogramas obtidos por difração de raios-X utilizando luz síncroton. A figura 45 apresenta os respectivos difratogramas calculados após refinamento por Rietveld, apresentando as indexações correspondentes. Por fim, as figuras 46 e 47 apresentam separadamente os difratogramas calculados para as fases presentes na matriz (ferrita/martensita e austenita) e os carbonetos identificados (M_7C_3 e M_2C), respectivamente.

Figura 44 – Difrátogramas obtidos por difração de raios-X utilizando luz síncroton .

Figura 45 – Difractogramas calculados utilizando refinamento por Rietveld.

Figura 46 – Difractogramas calculados apresentando as fases presentes na matriz.

Figura 47 – Difrátogramas calculados para os carbonetos identificados.

As tabelas 7 e 8 apresentam os parâmetros de rede da martensita e da austenita e dos carbonetos M_7C_3 e M_2C , respectivamente, bem como as respectivas frações volumétricas de cada fase. Dados obtidos a partir do refinamento por Rietveld dos difratogramas obtidos por difração de raios-X com luz síncrotron. O erro experimental para as determinações de frações volumétricas das fases é de 0,5% e para os parâmetros de rede está na quarta casa decimal.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros **a** e **c** da martensita e **a** da austenita e frações volumétricas presentes destas fases. Para a amostra S20, os valores na coluna da martensita correspondem à fase ferrita.

Amostra		Martensita				Austenita	
		a	c	c/a	%	a	%
R	(S20)	2,872	2,869	0,9992	90,64	3,612	0,01
T	(S21)	2,869	2,920	1,0179	82,78	3,590	11,58
T+TC/3	(S6)	2,866	2,920	1,0189	84,06	3,587	9,01
T+TC/10	(S7)	2,871	2,921	1,0175	83,04	3,588	10,70
T+TC/30	(S8)	2,871	2,921	1,0174	83,74	3,588	10,02
T+SZ/3	(S9)	2,868	2,918	1,0176	86,86	3,587	7,00
T+SZ/10	(S10)	2,874	2,922	1,0168	87,78	3,584	6,13
T+SZ/30	(S11)	2,871	2,921	1,0172	86,56	3,586	7,41
T+AT	(S12)	2,870	2,908	1,0133	80,14	3,593	14,59
T+AT+TC/3	(S13)	2,869	2,907	1,0133	80,42	3,591	14,69
T+AT+TC/10	(S14)	2,872	2,910	1,0133	78,24	3,597	15,68
T+AT+TC/30	(S15)	2,872	2,910	1,0133	78,26	3,599	15,56
T+AT+TC/30+R	(S16)	2,865	2,885	1,0068	92,30	3,606	<0,05
T+TC/30+R	(S17)	2,870	2,891	1,0072	91,42	3,622	<0,05
T+AT+R	(S18)	2,870	2,892	1,0076	92,44	3,668	0,45
T+R	(S19)	2,865	2,886	1,0071	91,50	3,646	<0,05

Tabela 8 - Valores dos parâmetros **a**, **b** e **c** do carboneto M_7C_3 e **a** e **c** do carboneto M_2C , e frações volumétricas dos carbonetos.

Amostra		M_7C_3				M_2C		
		a	b	c	%	a	c	%
R	(S20)	4,503	7,013	12,115	9,35	-	-	-
T	(S21)	4,503	6,985	12,157	5,75	-	-	-
T+TC/3	(S6)	4,501	7,067	12,061	6,93	-	-	-
T+TC/10	(S7)	4,506	7,007	12,086	6,26	-	-	-
T+TC/30	(S8)	4,506	7,006	12,084	6,24	-	-	-
T+SZ/3	(S9)	4,503	7,012	12,090	6,15	-	-	-
T+SZ/10	(S10)	4,509	7,008	12,088	6,09	-	-	-
T+SZ/30	(S11)	4,506	7,003	12,083	6,03	-	-	-
T+AT	(S12)	4,506	7,014	12,068	5,27	-	-	-
T+AT+TC/3	(S13)	4,505	7,014	12,071	4,89	-	-	-
T+AT+TC/10	(S14)	4,511	7,033	12,123	6,07	-	-	-
T+AT+TC/30	(S15)	4,512	7,035	12,125	6,18	-	-	-
T+AT+TC/30+R	(S16)	4,500	7,001	12,102	6,92	2,780	4,376	0,76
T+TC/30+R	(S17)	4,507	7,020	12,122	7,46	2,787	4,394	1,10
T+AT+R	(S18)	4,507	7,024	12,131	6,63	2,793	4,360	0,48
T+R	(S19)	4,500	7,004	12,103	7,58	2,783	4,359	0,93

5.3 Terceira Série de Experimentos

As figuras de 48 a 52 apresentam as curvas da variação do TEP normalizada (Δ TEP) em função do tempo de permanência à temperatura isotérmica (em escala logarítmica). Note que o valor de Δ TEP é um número adimensional, pois todos os valores foram divididos pelo maior valor para a normalização. São apresentadas as curvas completas e detalhes (ampliados) das faixas determinadas como mais importantes. Os valores do TEP variaram de aproximadamente 4.000 nV/°C até aproximadamente 8.500 nV/°C. A variação do TEP foi calculada para cada amostra, ou seja, para cada temperatura em cada ciclo. Isto porque o aço AISI D2 é heterogêneo (devido principalmente à presença de carbonetos eutéticos) e a condição inicial (temperada) de cada amostra não apresenta valores exatamente iguais. Para a normalização das variações, foi assumido o maior valor de Δ TEP (ciclo 1, 520°C, 1024 minutos) como 1, e calculados os demais a partir deste valor, para possibilitar a comparação entre temperaturas e entre ciclos.

A figura 48 apresenta os valores de Δ TEP para a temperatura de 130°C. É possível notar que o comportamento das amostras somente com TC (ciclos 2 e 3) foi

diferente dos demais. A forma da curva dos 3 primeiros ciclos foi bem semelhante, enquanto o ciclo 4 (com AT) apresentou comportamento distinto.

Figura 48 – Evolução do TEP em função do tempo de permanência à 130°C. (a) curvas completas; (b) destaque para os tempos iniciais. Ciclo 1: T + Tisotérmico; Ciclo 2: T + TC/2h + Tisotérmico; Ciclo 3: T + TC/24h + Tisotérmico; Ciclo 4: T + AT + TC/24h + Tisotérmico. Aço AISI D2.

A figura 49 apresenta os valores de ΔTEP para a temperatura de 210°C. Nesta temperatura é possível observar que os três primeiros ciclos praticamente se igualam, enquanto o ciclo 4 tem comportamento distinto. O primeiro ponto determinado (após a condição inicial = tempo zero) foi com 1 minuto. Note que neste tempo, o valor de ΔTEP é ~0,12, próximo ao valor da mudança da inclinação da curva a 130°C (ΔTEP ~0,13). No detalhe em (b), é possível verificar uma tendência do ciclo 3 de ultrapassar os valores de ΔTEP dos ciclos 1 e 2.

Figura 49 – Evolução do TEP em função do tempo de permanência à 210°C. (a) curvas completas; (b) destaque para os tempos iniciais. Ciclo 1: T + Tisotérmico; Ciclo 2: T + TC/2h + Tisotérmico; Ciclo 3: T + TC/24h + Tisotérmico; Ciclo 4: T + AT + TC/24h + Tisotérmico. Aço AISI D2.

A figura 50 apresenta os valores de ΔTEP para a temperatura de 350°C. Observando-se inicialmente o mesmo comportamento apresentado à 210°C, seguido de um patamar (ou leve aumento) no valor de ΔTEP .

Figura 50 – Evolução do TEP em função do tempo de permanência à 350°C. (a) curvas completas (tempo final diferente entre ciclos); (b) destaque para os tempos iniciais. Ciclo 1: T + Tisotérmico; Ciclo 2: T + TC/2h + Tisotérmico; Ciclo 3: T + TC/24h + Tisotérmico; Ciclo 4: T + AT + TC/24h + Tisotérmico. Aço AISI D2.

A figura 51 apresenta os valores de ΔTEP para a temperatura de 450°C. Observa-se inicialmente o mesmo comportamento apresentado a 350°C. No detalhe em (c) é possível observar que há um leve aumento no valor de ΔTEP , para todos os ciclos, durante o “aparente patamar”. Em (a), observa-se que para o ciclo 2, há um ponto com tempo maior que as demais amostras. Apesar deste ponto não ser comparativo a esta temperatura, ele indica uma nova mudança de inclinação da curva.

A figura 52 apresenta os valores de ΔTEP para a temperatura de 520°C. Observa-se uma curva em forma sigmoidal, com a inclusão de duas novas inclinações, a partir de ~16 e ~64 minutos, respectivamente. Na inclinação iniciada em torno de 16 minutos, verifica-se que a curva do ciclo 4 apresenta maior inclinação, alcançando os valores de ΔTEP dos demais ciclos. Na última inclinação, verifica-se que as curvas de ΔTEP para os ciclos 1 e 4 ultrapassam as curvas dos ciclos 2 e 3.

Figura 51 – Evolução do TEP em função do tempo de permanência à 450°C. (a) curvas completas (tempo final diferente entre os ciclos); (b) curvas mostrando patamar no valor do TEP (com leve aumento com o tempo); e (c) destaque para os tempos iniciais. Ciclo 1: T + Tisotérmico; Ciclo 2: T + TC/2h + Tisotérmico; Ciclo 3: T + TC/24h + Tisotérmico; Ciclo 4: T + AT + TC/24h + Tisotérmico. Aço AISI D2.

Figura 52 – Evolução do TEP em função do tempo de permanência à 520°C. (a) curvas completas; (b) destaque para os tempos iniciais; (c) detalhe para as diferentes inclinações com o aumento do tempo de permanência à 520°C; e (d) curvas com o tempo em escala logarítmica, mostrando a característica sigmoidal das mesmas. Ciclo 1: T + Tisotérmico; Ciclo 2: T + TC/2h + Tisotérmico; Ciclo 3: T + TC/24h + Tisotérmico; Ciclo 4: T + AT + TC/24h + Tisotérmico. Aço AISI D2.

6 DISCUSSÕES

6.1 Primeira Série de Experimentos

Esta série de experimentos mostrou que para os carbonetos secundários micrométricos, precipitados a partir do campo austenita + carbonetos, não há diferença na sua fração volumétrica ou tamanho com a inserção da etapa de criogenia no ciclo térmico. Com este resultado refutam-se as conclusões apresentadas em uma sequência recente de trabalhos por Das et al. ^[25], segundo os quais haveria um refinamento de tais carbonetos com o tratamento subzero, além de aumento de suas quantidade e uma distribuição mais uniforme na microestrutura.

Embora não tenha sido encontrado refino dos carbonetos micrométricos, o aumento aparente da população e refinamento dos nanocarbonetos precipitados no revenimento encontrado está de acordo com o trabalho de Meng et al. ^[6] e Dong et al. ^[51]. Dong et al ^[51] afirmaram que os carbonetos ultrafinos que precipitam devido ao tratamento criogênico crescem durante o revenimento subsequente, mas, aparentemente são menores e mais uniformemente distribuídos que os encontrados após o tratamento térmico convencional.

O TC foi eficiente para diminuir a Vv de γ_R , no entanto, como observado na figura 34 ela não foi totalmente eliminada. A austenita retida está presente entre as placas de martensita, na forma de blocos (evidenciando que a martensita tem estrutura de placas). Na amostra sem tratamento criogênico as regiões com γ_R são visíveis em MEV enquanto nas amostras com TC somente são visíveis em MEV-FEG (com 100.000 vezes de aumento). A maior população de carbonetos de revenido encontrada nas amostras tratadas criogenicamente deve estar relacionada ao fato de haver menor Vv de austenita retida nestas amostras. A austenita é capaz de reter mais carbono em solução sólida do que a martensita, desta forma, limitando o volume de carbonetos que podem ser formados durante o revenimento.

6.2 Segunda Série de Experimentos

Da observação das figuras de 37 a 41 é possível fazer uma análise qualitativa da influência dos diferentes ciclos térmicos sobre a precipitação dos carbonetos

nanométricos de revenido, conforme apresentado na tabela 9. Os sinais (++++) indicam os maiores refinamento e fração volumétrica enquanto (+) indica os menores refinamento e fração volumétrica.

Tabela 9 – Análise qualitativa das figuras de 37 a 41, ranqueando as amostras quanto ao refinamento e a fração volumétrica dos carbonetos nanométricos observados. Os sinais (++++) indicam os maiores refinamento e fração volumétrica enquanto (+) indica o menores refinamento e fração volumétrica.

Amostra	T+AT+TC/30+R (S16)	T+TC/30+R (S17)
Refinamento	++	++++
Vv	++	++++
Amostra	T+AT+R (S18)	T+R (S19)
Refinamento	+	+++
Vv	+	+++

A tabela 10 apresenta os resultados de fração volumétrica de carbonetos de forma comparativa. Considerando que o erro experimental é de 0,5%, é possível afirmar que nas quatro amostras sem revenimento a fração volumétrica do carboneto M_7C_3 é estatisticamente a mesma. Considera-se também que após o revenimento (amostras de S16 a S19) há aumento na fração volumétrica deste carboneto, porém, quando comparadas entre si, as quatro condições de tratamento térmico tem Vv equivalentes após o revenimento. No entanto, considerando-se o erro experimental, as amostras com a etapa de alívio de tensões (S16 e S18) tem a mesma Vv de carbonetos M_7C_3 que as amostras sem revenimento. Enquanto as amostras S17 e S19 apresentaram aumento comprovado na Vv deste carboneto. Estes resultados indicam que há maior precipitação do carboneto secundário (nanométrico) M_7C_3 nas amostras sem alívio de tensões.

Da mesma forma, para os carbonetos secundários de revenimento (nanométricos) do tipo M_2C (note que estes carbonetos somente foram identificados após o revenimento), pode-se dizer que as quatro amostras possuem Vv que não são estatisticamente diferentes. No entanto os valores crescentes indicam uma tendência de aumento da Vv nas amostras sem a etapa de alívio de tensões (S17 e S19).

As comparações quantitativas da tabela 10 corroboram as comparações qualitativas da tabela 9. Estas comparações permitem afirmar que há maior Vv de carbonetos de revenido do tipo M_7C_3 e M_2C nas amostras sem alívio de tensões

(S17 e S19) e que na amostra com tratamento criogênico (S17) esta Vv é ainda maior.

Tabela 10 - Valores das frações volumétricas dos carbonetos M_7C_3 e M_2C .

		M_7C_3		M_2C
T	(S21)	5,75		
T+TC/30	(S8)		6,24	
T+AT	(S12)		5,27	
T+AT+TC/30	(S15)			6,18
T+R	(S19)	7,58		0,93
T+TC/30+R	(S17)		7,46	1,10
T+AT+R	(S18)		6,63	0,48
T+AT+TC/30+R	(S16)			6,92
				0,76

Na tabela 11 são apresentados a relação c/a dos parâmetros de rede da martensita, o parâmetro a da austenita e as respectivas Vv destas duas fases. Observando-se primeiramente as amostras sem revenimento, verifica-se que, quando comparadas com a amostra somente temperada (S21), as amostras com a etapa de alívio de tensões (S12 e S15) apresentam i) diminuição na relação c/a da martensita, ii) aumento no parâmetro a da austenita e iii) aumento na fração volumétrica de austenita.

Tabela 11 – Relação c/a dos parâmetros de rede da martensita, parâmetro a da austenita e respectivas frações volumétricas.

		Martensita		Austenita	
		c/a	%	a	%
T	(S21)	1,0179	82,8	3,590	11,6
T+TC/30	(S8)	1,0174	83,7	3,588	10,0
T+SZ/30	(S11)	1,0172	86,6	3,586	7,4
T+AT	(S12)	1,0133	80,1	3,593	14,6
T+AT+TC/30	(S15)	1,0133	78,3	3,599	15,6
T+R	(S19)	1,0071	91,5	3,646	<0,03
T+TC/30+R	(S17)	1,0072	91,4	3,622	<0,03
T+AT+R	(S18)	1,0076	92,4	3,668	0,45
T+AT+TC/30+R	(S16)	1,0068	92,3	3,606	<0,03

A literatura apresenta a etapa de alívio de tensões como uma etapa de envelhecimento da martensita, no qual, precipitariam carbonetos (130°C, seria o primeiro estágio do revenimento) que agiriam como barreiras para o crescimento da martensita, assim estabilizando a austenita retida. No entanto, não houve aumento

da Vv de carbonetos, identificados por difração de raios-X utilizando luz síncroton, com a inserção do tratamento térmico de alívio de tensões.

Desta forma, com base no parâmetro de rede da austenita que aumentou durante a etapa de alívio de tensões e do parâmetro c/a da α' que diminuiu, sugere-se que ocorre uma partição do carbono (saindo da martensita supersaturada e indo para a austenita) enquanto não ocorre a precipitação de carbonetos. A partição de carbono da martensita para a austenita promove a estabilização da austenita. Algo semelhante é proposto para o processo de Q&P apresentado por Speer et al.^[43].

Na tabela 11 também é possível verificar que o TSZ foi mais eficiente que o TC para a transformação da austenita retida em martensita, confirmando a hipótese de que há uma curva cinética em forma de C para a transformação martensítica, como apresentado em trabalhos anteriores^[52,40].

Há uma pequena diminuição do parâmetro c/a da martensita nas amostras com tratamentos TSZ e TC (tabela 11 – S11 e S8). Indicando o início da formação de agrupamentos de C na estrutura modulada da α' , fruto do envelhecimento. O envelhecimento, conforme apresentado na introdução, produz regiões moduladas, ricas e pobres em carbono, por meio de uma decomposição espinodal, como descrito por Taylor e Cohen^[36]. As regiões ricas em carbono produziram agrupamentos de carbono que agiriam como núcleos para a precipitação de carbonetos. Esta teoria do envelhecimento, aliada aos resultados mostrando queda no valor do parâmetro c/a da martensita podem explicar o efeito de refinamento dos carbonetos secundários com a inserção do TC (figuras 37 a 41; tabela 9).

Analisando as amostras revenidas (S16 a S19) na tabela 11, pode ser afirmado que a etapa de alívio de tensões foi capaz de estabilizar a austenita de forma tão intensa que após dois revenimentos a 520°C ainda há a presença de alguma austenita retida na matriz. Como os carbonetos de revenido precipitam entre as ripas de martensita, há menor número de sítios para nucleação dos mesmos nas amostras com alívio de tensões. Como há um número de núcleos menores, estes carbonetos crescem mais, apresentando-se mais grosseiros (tabela 9).

Por fim, analisando o parâmetro a da austenita nas amostras com revenimento (S16 a S19), na tabela 11, verifica-se que há aumento do mesmo. Desta forma, fica evidente que durante o estágio de revenimento continua havendo partição de C da martensita para a austenita. Na amostra com alívio de tensões

(S18), que apresentou 0,45% de γ após dois revenimentos, o parâmetro a da austenita é o maior, indicando intensa partição de C para a austenita retida.

A figura 53 apresenta a % de C calculada em função do parâmetro de rede do reticulado cristalino da austenita retida, segundo a equação abaixo:

$$a_{\gamma} = 3,564 + 0,044 \cdot \%C$$

onde, a_{γ} corresponde ao parâmetro de rede da austenita retida, em Å; 3,564 corresponde ao parâmetro de rede da austenita de equilíbrio à 1040°C, em Å; e 0,044 é a inclinação da curva do parâmetro do reticulado da α' em função do teor de carbono determinada a partir de dados experimentais ^[53] (Pearson apud Ridley et al.).

Esta equação foi adaptada da referência ^[53] (Zwell apud Ridley et al.) na qual o parâmetro de rede da austenita retida é de 3,555Å. Para a determinação deste coeficiente, foram utilizados os dados apresentados por Farina ^[54], calculados para o aço em estudo. No qual foi determinada, por meio do uso do programa ThermoCalc®, a composição da austenita à temperatura de 1040°C. O teor de C de equilíbrio calculado para a austenita de equilíbrio a 1040°C foi de 0,591%.

É possível que o confinamento da austenita retida e sua deformação plástica e elástica devida à transformação da martensita estejam introduzindo erros consideráveis nesta estimativa, mas apesar de reconhecer os erros implícitos ao cálculo foi possível ter uma ideia da variação de carbono na austenita com os dados obtidos. A partir da composição calculada da austenita a temperatura estimada através da equação de Andrews (linear) M_i foi de 185°C, enquanto a temperatura M_i determinada por ensaio de dilatométrica para a temperatura de austenitização de 1040°C foi de 160°C ^[54]. Não foi feito um esforço para realizar um cálculo reverso para determinar a composição real da austenita, pois, provavelmente há mais uma variação na temperatura M_i nas condições de tratamento térmico deste trabalho quando comparada com a temperatura encontrada no ensaio de dilatométrica.

Verifica-se na figura 53 que há um aumento pequeno, no entanto considerável (diminui a M_i em 22°C, desconsiderando os demais elementos de liga) com a inserção da etapa de alívio de tensões após a têmpera. Verifica-se ainda que o teor de carbono na austenita retida continua aumentando durante a etapa de revenimento. Assim, a γ_R residual na amostra T+AT+R ($V_v = 0,45\% \gamma_R$) contém um

teor de C, calculado com a equação empírica discutida acima, 4 vezes maior que o teor de C da amostra T ($V_v = 11,6\% \gamma_R$).

Figura 53 – Porcentagem de carbono na austenita para as amostras T (S21), T+AT (S12) e T+AT+R (S18). Calculados com a equação: $a_v = 3,564 + 0,044 \times \%C$.

Desta forma, fica evidente que o fenômeno de partição de C^[34,43] da α' para a γ continua ocorrendo durante a etapa de revenimento. No entanto, não necessariamente estabilizando a γ_R , visto que há outros fenômenos ocorrendo durante o revenimento; sendo o principal deles a precipitação de carbonetos.

6.3 Terceira série de experimentos

Para a discussão da terceira série de experimentos, foi realizado um esforço no sentido de colocar todas as temperaturas na mesma curva para cada ciclo. Para tanto foi utilizado o parâmetro empírico de Hollomon-Jaffe (P) – $P = T (k + \log t)$; onde T é a temperatura em Kelvin; k é a constante de Hollomon-Jaffe que depende do material; e t é o tempo em minutos à temperatura isotérmica. O parâmetro de Hollomon-Jaffe é uma relação clássica entre tempo e temperatura em reações de revenido^[55].

De acordo com a revisão sobre parâmetros de revenimento apresentada por Canale et al.^[56], o valor de k para aços ferramenta com %C entre 0,9 e 1,2 é 15, sendo 20 o valor mais comumente utilizado. E, este valor diminui linearmente com a quantidade de carbono. Além disso, para uma correlação entre tempo e temperatura o valor de k não é considerado como crítico^[56].

Desta forma, a figura 54 apresenta as curvas de Δ TEP em função do parâmetro de Hollomon-Jaffe, utilizando o valor 20 para k. (Utilizando k=15, modifica os valores de P, no entanto, não modifica a forma e as mudanças de inclinação das curvas. Este número é utilizado para definir/prever os valores de dureza obtidos durante o revenimento). A queda abrupta na curva em torno de P=9.500 pode ser devido ao não ajuste com o parâmetro P utilizado ou devido a uma modificação no fenômeno que está ocorrendo. Neste trabalho será considerada a segunda opção, mudança de mecanismo (que pode estar associada ao ajuste imperfeito da curva).

Na figura 54(a) observa-se o comportamento geral para os 5 ciclos térmicos, apresentando curvas sigmoidais (curva típica de transformações de fases em função do tempo e da temperatura). É possível separar cada curva em cinco estágios, de acordo com a inclinação das curvas, sendo eles:

- Estágio 1: P variando de ~7.500 até ~9.500;
- Estágio 2: P variando de ~9.500 até ~11.500;
- Estágio 3: P variando de ~11.500 até ~16.500;
- Estágio 4: P variando de ~16.500 até ~17.200;
- Estágio 5: P acima de 17.200.

No estágio 1, figura 54(b), fica evidente a diferença entre os ciclos com TC e sem AT (ciclos 2 e 3) e os demais. Aparentemente todos os ciclos possuem curvas com a mesma forma, indicando que os mesmos fenômenos devem estar ocorrendo, no entanto, com cinética diferente. O ciclo com AT (ciclo 4) apresenta a menor inclinação, sendo provavelmente o AT responsável por inibir o mecanismo predominante. O ciclo 1 nitidamente tem sua cinética neste tempo inicial atrasada em relação aos ciclos 2 e 3.

Nos estágios 2 e 3, figura 54(b) e (c), a curva do ciclo 1 encontra-se com as curvas dos ciclos 2 e 3, indicando que neste segundo estágio a cinética é a mesma para os três ciclos. A curva do ciclo 4 continua com valores de Δ TEP inferiores.

No estágio 4, figura 54(d), a curva do ciclo 4 apresenta maior inclinação alcançando os valores de Δ TEP dos demais ciclos.

E, por fim, no estágio 5 - figura 54(d), as curvas dos ciclos 1 e 4 ultrapassam as curvas dos ciclos 2 e 3, indicando que neste estágio a cinética é favorável aos ciclos 1 e 4.

Figura 54 - Evolução do ΔTEP em função do parâmetro de Hollomon-Jaffe. (a) curvas completas; (b) destaque para os tempos iniciais; (c) destaque para os tempos intermediários; e (d) destaque para os tempos finais. Ciclo 1: T + Tisotérmico; Ciclo 2: T + TC/2h + Tisotérmico; Ciclo 3: T + TC/24h + Tisotérmico; Ciclo 4: T + AT + TC/24h + Tisotérmico. Aço AISI D2.

6.3.1 Proposição de mecanismos

A figura 55 apresenta de forma esquemática a estrutura inicial do material. Em (a) é apresentado um grão com placas de α' , entre as placas existem blocos de γ_R . A α' de alto carbono é altamente defeituosa, contendo maclas, interfaces α'/α' , α'/γ_R , entre outros, conforme representado. Devido ao envelhecimento da martensita, forma-se uma estrutura modulada com α' enriquecida em C e empobrecida em C. Se o envelhecimento for realizado em temperaturas criogênicas, a estrutura modulada será mais refinada [6].

A figura 56 apresenta de forma esquemática a proposição de mecanismos para os cinco estágios de evolução do ΔTEP apresentados no item anterior. Estes mecanismos estão totalmente baseados na sequência de precipitação de carbonetos. No estágio 3 da evolução do ΔTEP , o qual ocorre predominantemente para a temperatura de 350°C, ocorre também a transformação $\gamma_R \rightarrow \alpha'$.

Figura 55 – Representação esquemática da estrutura do material na condição inicial. (a) grão com placas de martensita e blocos de austenita retida; interfaces α'/γ_R e α'/α' . (b) maclas internas na placa de martensita. (c) estrutura modulada da martensita devido ao envelhecimento; interfaces α' enriquecida em C/ α' empobrecida em C.

Na condição inicial representada na figura 56, é apresentada uma α' enriquecida em carbono, contendo defeitos internos no reticulado cristalino. No estágio 1, temperaturas de 130 e 210°C, ocorre o agrupamento de C seguido da precipitação de carboneto de Fe (η ou ϵ). No estágio 2 ocorre o crescimento do carboneto de ferro. Note que para estes dois estágios iniciais o ciclo 4 apresenta valores de Δ TEP inferiores, apesar de as curvas apresentarem as mesmas inclinações que os demais ciclos.

No estágio 3, provavelmente ocorre uma etapa intermediária entre os estágios 2 e 4 em relação aos carbonetos, com precipitação de cementita e ocorra também a decomposição da austenita retida (não total).

No estágio 4, temperaturas de 450 e 520°C, ocorre a precipitação de carbonetos de liga, carbonetos secundários de revenido. No estágio 5 é representado um crescimento deste carboneto de liga.

Figura 52 – Representação esquemática dos mecanismos propostos para a evolução do Δ TEP em função do tempo e da temperatura.

Neste modelo proposto, assume-se que a sequência de precipitação de carbonetos ocorre sempre *in situ* nos carbonetos pré-existent, o que justificaria um possível efeito do TC de refinar os carbonetos. Há evidências na literatura^[48] de que em ligas contendo cromo (em um aço baixa liga) a cementita precipita a partir de um carboneto M_2C formado no primeiro estágio do revenido (poderia ser considerado o η - Fe_2C).

6.4 Discussão Geral

Da primeira série de experimentos é verificado que, como previsto metalurgicamente, não há mudança na precipitação de carbonetos secundários micrométricos com a inserção da etapa de tratamento criogênico no ciclo térmico do aço AISI D2. No entanto, há uma forte indicação de que haja maior fração volumétrica de carbonetos secundários de revenido (nanométricos) com a inserção desta etapa. Esta indicação é confirmada na segunda série de experimentos e a mudança na cinética de precipitação destes carbonetos é confirmada na terceira série de experimentos.

Conforme verificado na segunda série de experimentos há maior fração volumétrica de carbonetos de revenido (M_7C_3 e M_2C) nas amostras com tratamento criogênico logo após a têmpera. Bem como estes carbonetos apresentam-se mais refinados que nas demais amostras. Com base nos resultados da terceira série de experimentos, pode ser afirmado que estes resultados estão diretamente relacionados com os estágios 1 e 2 da evolução do Δ TEP em função da temperatura e do tempo de permanência a esta temperatura. Ou seja, o maior valor de Δ TEP indica maior perda de átomos intersticiais da α' [50] para os defeitos do reticulado e, conseqüentemente, maior número de locais para a precipitação de carboneto η (ou ϵ). Não foi verificada diferença de comportamento, na terceira série de experimentos, para os TC por 2 ou 24 horas. A forma encontrada para explicar o refino dos carbonetos de revenido nas amostras com TC baseou-se na hipótese de que a sequência de precipitação de carbonetos ocorre *in situ* ($\eta \rightarrow \theta \rightarrow M_7C_3$ ou M_2C), cada sucessiva reação de precipitação herdando os sítios da anterior.

Com base nos dados da literatura [6,36] pode-se fazer a hipótese de que em temperaturas criogênicas está ocorrendo um envelhecimento da α' virgem. Este envelhecimento produz uma estrutura modulada (devido à decomposição espinodal) com regiões enriquecidas em carbono. Da mesma forma, ocorre envelhecimento da α' nas amostras sem TC. No entanto, este envelhecimento é mais pronunciado nas amostras com TC produzindo uma estrutura modulada mais fina, que por sua vez influenciará na precipitação, produzindo um refino dos carbonetos na 1 etapa do revenimento.

Comparando-se as amostras com e sem TC, pode ser dito que: devido ao maior número de sítios para nucleação de carbonetos no estágio 1, estes

carbonetos crescerão menos, o que é confirmado pelo maior valor de Δ TEP nas amostras sem TC para temperaturas e tempos maiores. Isto explica o maior refinamento dos carbonetos nas amostras com TC. A maior V_v é explicada pelo maior número de partículas precipitadas, facilitando assim a difusão de elementos substitucionais para as mesmas, além de ter menos γ_R nas amostras submetidas a TC.

Nas amostras com a etapa de AT, foi constatada a estabilização da γ_R . Esta estabilização ocorreu devido à partição de átomos de carbono saindo da α' supersaturada em C para a γ_R [34,43]. A diminuição do parâmetro c/a da α' e o aumento do parâmetro a da γ_R , durante o tratamento térmico de AT, dão suporte a esta hipótese. Foi verificado também, na segunda série de experimentos, que a partição de C é contínua durante o tratamento térmico de revenimento. Isto, devido ao fato da γ_R residual apresentar maior parâmetro $\underline{a}$ após dois revenimentos a 520°C/2h cada. Mesmo após o AT, a martensita virgem foi mais envelhecida com o TC do que com a permanência à temperatura ambiente. O que explica a maior fração volumétrica de carbonetos de revenido na amostra com AT+TC quando comparada com a amostra com AT sem TC, na segunda série de experimentos, mesmo sem o TC ter eliminado a austenita retida nas amostras submetidas a AT. Na terceira série de experimentos não há amostra com AT sem TC.

Na terceira série de experimentos, a amostra com AT+TC partiu de uma condição inicial bem diferente das demais: com maior fração volumétrica de γ_R e com a mesma estabilizada. Isto desencadeou uma evolução mais lenta nos estágios 1, 2 e 3 nas curvas de Δ TEP. Havendo, portanto, menor segregação de átomos de carbono para os defeitos do reticulado da α' . O envelhecimento da α' no TC ocorreu em uma α' já empobrecida em carbono (menor parâmetro c/a, segunda série de experimentos). Indicando, assim, haver menor número de locais para a nucleação devido à menor fração volumétrica de α' e menor teor de carbono em solução sólida na mesma.

No estágio 4 a amostra com AT+TC acelera o aumento do Δ TEP, aproximando-se dos valores de Δ TEP das demais amostras. E no estágio 5, verifica-se que as amostras sem TC (com e sem AT) passam a apresentar valores de Δ TEP superiores aos das amostras com TC. Embasando assim a teoria de que no estágio 5 está sendo detectado o crescimento dos carbonetos, pois, na segunda série de experimentos estas amostras apresentam carbonetos mais grosseiros.

Note que para um revenimento duplo a 520°C/2h cada, o valor do parâmetro de Hollomon-Jaffe é de 17.750. Para este valor, o Δ TEP da amostra sem AT e sem TC é o mais alto. Assim, os carbonetos da amostra sem AT e sem TC deveriam ser mais grosseiros do que os da amostra com AT+TC. No entanto, o TEP foi realizado de forma cumulativa (tratamento isotérmico + resfriamento em água + medição do valor de TEP + tratamento isotérmico + etc...). Ou seja, provavelmente houve uma desestabilização da γ_R com os sucessivos aquecimentos e resfriamentos. Diferentemente do apresentado por Perez et al. ^[50], não houve estabilização do valor de Δ TEP, indicando que os carbonetos continuaram crescendo. Para haver estabilização do valor de Δ TEP deveria ter sido feito um tratamento isotérmico com temperatura superior às utilizadas ou tempos muito longo, ou seja, não foi atingida a saturação, que corresponderia a um super-revenimento

Quanto à temperatura de tratamento criogênico, há uma forte indicação de que haja uma curva com cinética em C para a transformação martensítica. Isto devido ao fato de haver menor fração volumétrica de γ_R para as amostras tratadas a -80°C quando comparadas às amostras tratadas a -196°C. No entanto, não há indicação de diminuição da fração volumétrica de γ_R com o aumento do tempo de permanência à estas temperaturas. Isto reforça o que diversos autores afirmaram: de que há outros fenômenos ocorrendo no TC que não somente a transformação $\gamma_R \rightarrow \alpha'$ ^[6,10,11,12]. Sendo que neste trabalho, foi atribuído ao TC a formação de uma estrutura modulada devido ao envelhecimento da α' virgem, como apresentado por Meng et al. ^[6].

Desta forma, a soma das três séries de experimentos mostrou-se bastante eficaz para a determinação dos fenômenos e mecanismos envolvidos nas etapas de alívio de tensões, tratamento criogênico e revenimento. Clareando e desmistificando o tratamento criogênico dos aços ferramenta AISI D2.

7 CONCLUSÕES

As conclusões, para o aço ferramenta para trabalho a frio AISI D2 estudado, podem ser divididas em 3 grupos: i) transformação martensítica; ii) estabilização da austenita; e iii) precipitação de carbonetos secundários de revenido.

i) Transformação martensítica

1. Há maior transformação da austenita retida em martensita no tratamento térmico subzero (-80°C) quando comparado ao tratamento térmico criogênico (-196°C).
2. Para tempos crescentes de permanência às temperaturas subzero e criogênica (3, 10 e 30 horas) a fração volumétrica de austenita retida manteve-se constante.

ii) Estabilização da austenita

3. O tratamento térmico de alívio de tensões estabiliza a austenita retida devido à partição de carbono da martensita supersaturada para a austenita. Há uma redução do parâmetro c/a do reticulado da martensita e aumento no parâmetro a do reticulado da austenita.
4. A estabilização da austenita retida devida ao tratamento térmico de alívio de tensões impede que a mesma se transforme em martensita em temperaturas criogênicas.
5. Com a inserção do tratamento térmico de alívio de tensões há menor fração volumétrica de martensita para participar do processo de envelhecimento.
6. A partição de carbono da martensita supersaturada para a austenita continua durante todo o processo de revenimento. A austenita retida presente após o tratamento térmico de duplo revenimento apresenta um parâmetro a do reticulado maior, mostrando que foi enriquecida em carbono.

iii) Precipitação de carbonetos de revenido

7. Não há precipitação de carbonetos secundários micrométricos devido à inserção da etapa de tratamento criogênico no ciclo térmico.
8. Há maior fração volumétrica de carbonetos de revenido (M_7C_3 e M_2C) e os mesmos encontram-se mais homoganeamente distribuídos quando há a inserção do tratamento criogênico entre a têmpera e o revenimento.
9. A fração volumétrica de carbonetos de revenido (M_7C_3 e M_2C) é maior quando não há a inserção da etapa de alívio de tensões entre a têmpera e o tratamento criogênico.

10. O refinamento e maior fração volumétrica dos carbonetos de revenido devido à inserção do tratamento criogênico (logo após a tempera) é atribuído ao envelhecimento da martensita que ocorre em temperaturas criogênicas, produzindo uma estrutura modulada com regiões enriquecidas e empobrecidas em carbono. A precipitação de carbonetos é facilitada no primeiro estágio do revenimento, aumentando assim o número de carbonetos.

11. Devido ao maior número de carbonetos precipitados no primeiro estágio do revenimento os mesmos crescerão menos.

12. O refinamento e a maior fração volumétrica de carbonetos de revenido com a inserção da etapa de tratamento criogênico podem ser explicados pela facilitação na precipitação de carbonetos no primeiro estágio do revenimento seguida de uma precipitação *in situ* de carbonetos de revenido: $\eta \rightarrow \theta \rightarrow M_7C_3$ ou M_2C .

8 TRABALHOS FUTUROS

1. Caracterização por metalografia eletrônica de transmissão das amostras para: i) verificar a estrutura martensítica com e sem tratamento criogênico; ii) identificar os carbonetos precipitados com especial atenção aos carbonetos precipitados no primeiro estágio do revenimento.
2. Comparação das propriedades mecânicas e tribológicas de amostras: i) com e sem o tratamento criogênico; ii) com tratamento criogênico e subzero; iii) com e sem a etapa de alívio de tensões.
3. Estudo do envelhecimento da martensita virgem e da partição de carbono em uma liga com a composição da matriz do aço AISI D2 (sem a presença de carbonetos eutéticos e secundários micrométricos).
4. Estudo dilatométrico e calorimétrico (DSC) das reações que ocorrem durante tratamentos criogênicos e de revenimento.

APÊNDICE A – TRABALHOS PUBLICADOS

EFEITO DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO NA CURVA DE REVENIMENTO DO AÇO FERRAMENTA AISI D2¹

Paula Fernanda da Silva²
Rafael Agnelli Mesquita³
Helo Goldenstein⁴
Celso Antonio Barbosa⁵

Resumo

O tratamento criogênico vem se apresentado como uma etapa importante no tratamento térmico de aços ferramenta, sendo a ele atribuída uma considerável melhora na resistência ao desgaste. O objetivo deste trabalho é apresentar os resultados iniciais obtidos no estudo deste assunto. Serão apresentadas as curvas de revenimento obtidas para amostras com e sem a etapa de criogênica. Amostras de um aço ferramenta AISI D2 seguiram duas rotas paralelas de tratamento térmico para determinação da curva de revenimento. Na primeira delas as amostras foram submetidas a t_{tempera} + revenimento e na segunda a t_{tempera} + alívio de tensões + tratamento criogênico + revenimento. As temperaturas de austenitização foram 1.010°C, 1.040°C e 1.100°C, do alívio de tensões foi 130°C, do tratamento criogênico -196°C e do revenimento variou entre 400°C e 600°C. Os resultados encontrados não foram os mesmos apresentados pela literatura. De uma maneira geral, não houve mudança nas curvas de revenimentos das amostras com e sem tratamento criogênico, exceto para as amostras tratadas a 1.100°C devido a alta fração volumétrica de austenita retida.

Palavras-chave: AISI D2; Tratamento criogênico; Curva de revenimento.

EFFECT OF CRYOGENIC TREATMENT IN THE TEMPERING CURVE OF THE HIGH SPEED STEEL AISI D2

Abstract

The cryogenic treatment has been showed as an important stage in the heat treatment of tool steels, it has been attributed to it a considerable improvement in the wear resistance. The aim of this work is to present the initial results got in the study of this subject. It will be shown the tempering curves for specimens with and without the cryogenic stage. Specimens of an AISI D2 tool steel followed two parallel routes for the determination of the tempering curves. In the first one, the specimens were submitted to quench + tempering, and in the second one, to quench + stress relief + cryogenic treatment + tempering. The austenitizing temperatures were 1010, 1040 e 1100°C, the stress relief temperature was 130°C, the cryogenic temperature was -196°C and the tempering temperature varied between 400 and 600°C. The found results were not the same as the showed by the literature. In a general way, there were not changes in the tempering curves for the specimens with and without cryogenic treatment, exception for the samples heat treated at 1100°C due to the high volumetric fraction of retained austenite.

Key words: AISI D2; Cryogenic treatment; Tempering curve

1. Contribuição técnica ao 6^o Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes, 20 a 22 de agosto de 2008, São Paulo, SP
2. Mestre em Engenharia Metalúrgica, membro da ABM. Doutoranda em Eng. Metalúrgica pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, e-mail: pfsilva@gmail.com
3. Pesquisador de Materiais, membro da ABM, Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, PhD, membro da ABM, Professor Titular do Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, e-mail: hgoldenst@usp.br
4. Engenheiro Metalurgista, membro da ABM, Gerente de Tecnologia da Villares Metals S. A., Sumaré - SP, Brasil, e-mail: celso.barbosa@villares.com.br.

1 INTRODUÇÃO

O tratamento criogênico consiste em uma etapa adicional ao ciclo de tratamento térmico no qual o material é submetido a temperaturas de -196°C (temperatura do nitrogênio líquido) com resfriamento e aquecimento lentos e controlados e tempo de permanência a temperatura criogênica variando de 15 minutos a 48 horas.

O tratamento criogênico vem se apresentando como um método para melhorar as propriedades mecânicas e, principalmente, tribológicas dos aços ferramenta. A literatura, porém, não apresenta de forma sistemática e conclusiva os fenômenos que ocorrem durante o tratamento criogênico e o revenimento que o segue.

Os micromecanismos propostos para explicar os fenômenos que ocorrem com a microestrutura durante a permanência a temperatura criogênica e no subsequente aquecimento (podendo ou não ser o revenimento) são os seguintes: i) transformação da austenita retida em martensita^(1,2); ii) decomposição e condicionamento da martensita^(3,5) e iii) precipitação^(3,5) ou aumento da fração volumétrica^(4,6) de carbonetos η (eta).

Apesar do número razoável de trabalhos mostrando melhorias, principalmente na resistência ao desgaste, nos aços ferramentas submetidos ao tratamento criogênico, um número muito limitado dentre eles propõe mecanismos para as transformações que ocorrem a temperatura criogênica para explicar as melhorias apresentadas.

A etapa de revenimento é outro assunto pouco discutido na literatura e que apresenta muitas variações entre os trabalhos. Uma primeira discussão seria a posição da etapa de revenimento, se antes ou após o tratamento criogênico, a temperatura e o número de ciclos de revenimento. Além disso, o objetivo do revenimento é discutido, se ele visa a máxima dureza secundária ou uma determinada fração volumétrica de carbonetos η .

No trabalho de Yun, Xiaoping e Hongshen⁽⁴⁾ dizem que se o revenimento for realizado entre a etapa de t_{tempera} e a etapa de revenimento, após o tratamento criogênico somente 1,5% da austenita retida permanecerá na microestrutura e que se o tratamento criogênico for realizado após a etapa de revenimento, cerca de 5% da austenita permanecerá retida na microestrutura do aço rápido M2. Segundo os autores, isto ocorre devido a estabilização da austenita durante a etapa de revenimento quando a mesma é realizada antes do tratamento criogênico.

Moore e Collins⁽²⁾ realizaram uma série de experimentos para verificar o efeito dos parâmetros do tratamento criogênico na dureza de aços ferramenta (AISI D2 e Vanadis 4). Dentre estes parâmetros estava o tempo de permanência à temperatura ambiente entre a t_{tempera} + tratamento criogênico e o revenimento. Não houve queda na dureza para tempos de até 20 horas. Concluíram que a estabilização da austenita não é significante sob estas condições. Não apresentaram, entretanto, medições de austenita retida nem antes e nem após o tratamento criogênico.

Mohan Lal, Renganarayanan e Kalanidhi⁽¹⁾ também realizaram a etapa de tratamento criogênico entre as etapas de t_{tempera} e revenimento e após t_{tempera} + revenimento. Certificaram-se de que não havia austenita retida em nenhuma das amostras fazendo análise de difração de raios-X. Nas primeiras a resistência ao desgaste foi maior, e em ambas a resistência ao desgaste foi maior do que nas tratadas convencionalmente (t_{tempera} + revenimento). Pelizzari et al.⁽⁶⁾ também realizaram estes dois ciclos de tratamento térmico incluindo o tratamento criogênico

e da mesma forma obtiveram melhor desempenho em desgaste com o tratamento criogênico realizado entre temperatura e revenimento e a tenacidade a fratura manteve-se constante.

Portanto, os trabalhos ^(4,7,8) apontam que a inclusão da etapa de criogenia no ciclo térmico melhora as propriedades mecânicas e tribológicas dos aços ferramenta qualquer que seja a sua posição. No entanto, se o tratamento criogênico for realizado entre a temperatura e o revenimento a melhora nestas propriedades é ainda maior.

Conforme citado anteriormente, a temperatura do tratamento térmico de revenimento pode ser escolhida visando uma fração volumétrica pré-definida de carbonetos η ou a máxima dureza.

Segundo Yen apud Kamody⁽⁹⁾ a fração volumétrica de carbonetos η precipitados após temperatura + criogênico + revenimento é função da temperatura e do tempo de revenimento. Eles não citaram o modo utilizado para medição de fração volumétrica dos carbonetos η , mas apresentaram resultados nos quais verifica-se que quanto maior o tempo e maior a temperatura de revenimento, maior será a fração volumétrica de carbonetos η . Segundo eles há uma fração volumétrica ótima para a resistência ao desgaste em torno de 5%, acima disto a resistência ao desgaste torna-se constante (a máxima fração volumétrica de carbonetos η obtida por eles foi de 6%).

Yen apud Kamody⁽¹⁰⁾ determinou então ciclos de revenimento para a precipitação de 5% de carbonetos (temperaturas altas – tempos curtos; temperaturas baixas – tempos longos), conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Temperatura de revenimento em função do tempo para precipitação de 5% de carbonetos η .⁽¹⁰⁾

T (°C)	650	595	540	480	425	370	315	260	205	150
t (min/cm)	2	4	8	12	30	45	75	90	120	150

Alguns autores^(4,11,12) citaram o aumento na dureza como uma das melhorias conferida ao aço ferramenta submetido ao tratamento criogênico. Este aumento na dureza é discutível, pois pode ser conferido simplesmente à transformação da austenita retida em martensita e não ter nenhuma correlação com a precipitação de carbonetos η .

Molinari et al.⁽¹¹⁾ atribuíram a melhora na resistência ao desgaste nas amostras tratadas criogenicamente ao aumento na dureza. No entanto, a maior diferença de dureza entre aços (M2) tratados convencionalmente e com a etapa criogênica foi de 68 HV e não foi apresentado o erro experimental destes valores. No trabalho de Yun, Xiaoping e Hongshen⁽¹²⁾ verificaram a máxima diferença de dureza de 1,8 HRC para o aço T1 e 1,1 HRC para o aço M2 em amostras tratadas convencionalmente e com a inclusão da etapa criogênica, da mesma forma, não apresentaram o erro envolvido. No trabalho de Leskovsek e Ule⁽¹²⁾ esta diferença foi de 1,5 HRC com desvio de 0,5 HRC.

Segundo Pelizzari et al.,⁽⁶⁾ a ausência do aumento da dureza (ou mesmo a queda) nos materiais tratados por temperatura + criogênico + revenimento (tríplo) pode ser atribuída à mudança no pico de dureza secundária de revenimento (tríplo) quando comparados com os tratados convencionalmente. A Figura 1 apresenta a curva de revenimento para o aço M2 tratado convencionalmente (com duas temperaturas de austenitização) e com a inclusão da etapa criogênica. Verifica-se que, para as duas temperaturas de austenitização, há um deslocamento do pico de dureza secundária

para o lado esquerdo da curva, ou seja, para temperaturas mais baixas. Segundo os autores se o aço for revenido nas temperaturas tradicionalmente utilizadas ele sofrerá um “over-tempering”. No entanto, o coalescimento deveria ocorrer nos carbonetos eutéticos, que são os mesmos nas amostras com e sem tratamento criogênico. Os carbonetos η seriam muito finos e, segundo Speich e Leslie,⁽¹³⁾ carbonetos secundários muito finos atrasam e não antecipam o over-tempering.

Figura 1 - Curva de revenimento do aço M2. (No cryo): temperatura (1.195°C ou 1.215°C – resfriamento em atmosfera de nitrogênio) + revenimento tríplo. (Cryo): temperatura (1.195°C ou 1.215°C – resfriamento em atmosfera de nitrogênio) + criogênico (-180°C/24hs) + revenimento tríplo.⁽⁶⁾

Moore e Collins⁽²⁾ não verificaram o mesmo efeito com o pico de dureza secundária nos aços D2 e Vanadis 4, como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Curva de revenimento dos aços (a) D2 e (b) Vanadis 4. Tratamento convencional (20°C): temperatura (1.075°C) + revenimento duplo por duas horas. (-196°C): temperatura (1.075°C) + criogênico (-196°C/15min) + revenimento único por duas horas.⁽²⁾

Verifica-se, portanto, da Figura 1 e da Figura 2 que não há um consenso na literatura em relação ao efeito do tratamento criogênico sobre a etapa de revenimento, e/ou, que este estudo deve ser feito separadamente para cada tipo de aço.

A Figura 1 apresenta também indicações do efeito da temperatura de austenitização na dureza final dos aços. Valores de dureza mais baixos para as amostras revenidas a 480°C indicam a presença de austenita retida e que esta presença é mais evidente para os aços austenitizados em temperaturas mais altas, como esperado. Os picos de dureza para as amostras austenitizadas a 1.215°C foram mais altos do que o das amostras austenitizadas a 1.195°C tratados criogenicamente ou não. E o maior valor de dureza foi para a amostra austenitizada a 1.215°C e tratada criogenicamente. Este ganho em dureza, no entanto, refletiu em perda de tenacidade (para as amostras tratadas a 1.215°C). As amostras austenitizadas a 1.195°C mantiveram a tenacidade constante com o aumento da temperatura.⁽⁶⁾

Este trabalho tem como objetivo iniciar o estudo do efeito dos tratamentos criogênicos no aço AISI D2, a partir da avaliação das curvas de revenimento. Para isto, foram comparados tempos de revenimento e a presença ou não da etapa criogênica, para três temperaturas de austenitização. O tratamento criogênico foi realizado como uma etapa adicional à têmpera, ou seja, entre a têmpera e o revenimento. No futuro, tais informações serão comparadas a outros ensaios, como testes de resistência ao desgaste, tenacidade e avaliação da precipitação de carbonetos secundários. Assim, o objetivo final será elucidar os efeitos metalúrgicos nas propriedades mecânicas do aço D2 tratado criogenicamente, verificando se a diferença ocorre apenas pela transformação da austenita retida em martensita, ou se existem outros efeitos presentes, como afirmado pelos trabalhos de literatura anteriormente descritos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de um aço ferramenta AISI D2 para trabalho a frio (composição química nominal na Tabela 2) lingotado convencionalmente e laminado até bitola de 52mm.

Tabela 2 - Composição química nominal de um aço AISI D2 em %peso, Fe-balanço.

C	Mn	Si	Cr	V	Mo
1,4 – 1,6	0,2 – 0,4	0,1 – 0,4	11 – 13	0,2 – 1,0	0,7 – 1,20

As amostras foram austenitizadas a 1.010°C, 1.040°C e 1.100°C por 40 minutos, sob vácuo, e temperadas em óleo. Para cada uma das temperaturas de austenitização foram realizados os seguintes tratamentos:

- i) dois revenimentos por uma hora cada (2R/1h);
- ii) 2R/1h + um revenimento por duas horas (1R/2h);
- iii) alívio de tensões a 130°C por 90min + tratamento criogênico a -196°C por 15 minutos (TC);
- iv) TC + 2R/1h;
- v) TC + 2R/1h + 1R/2h.

Para realização do tratamento criogênico, as amostras temperadas em óleo foram imersas em nitrogênio líquido, com aquecimento ao ar até a temperatura ambiente. Os revenimentos e o alívio de tensões foram realizados em forno tipo mufla.

Previamente às medições de dureza, as amostras foram lixadas para remoção da camada oxidada/descarbonetada e para obter planicidade.

3 RESULTADOS

As Figuras 3, 4 e 5 apresentam as curvas de revenimento para as temperaturas de austenitização de 1.010°C, 1.040°C e 1.100°C, respectivamente.

Conforme a Figura 3, os picos de dureza para as amostras austenitizadas a 1.010°C variou entre 58,5 e 58,7HRC, ou seja, não houve variação no valor máximo de dureza para as amostras com e sem tratamento criogênico e para os diferentes tempos de revenimento, sendo que o desvio é de 0,2HRC. Para as amostras austenitizadas a 1.040°C(Figura 4), os picos de dureza variaram entre 60,3 e 60,7, estando a variação dentro do desvio das medições (0,2HRC).

Portanto, para as temperaturas de 1.010°C e 1.040°C, o comportamento das curvas, com e sem tratamento criogênico, para um mesmo tempo de revenimento apresentou-se bastante próximo para os mesmos tempos de revenimento.

Figura 3 – Curva de revenimento para amostras de um aço AISI D2 austenitizadas a 1.010°C e temperadas em óleo. BT – bruta de têmpera; R – revenimento; TC – tratada criogenicamente. Desvio de 0,2HRC.

Figura 4 - Curva de revenimento para amostras de um aço AISI D2 austenitizadas a 1.040°C e temperadas em óleo. BT – bruta de têmpera; R – revenimento; TC – tratada criogenicamente. Desvio de 0,2HRC.

Figura 5 - Curva de revenimento para amostras de um aço AISI D2 austenitizadas a 1.100°C e temperadas em óleo. BT – bruta de têmpera; R – revenimento; TC – tratada criogenicamente. Desvio de 0,2HRC.

Para as amostras austenitizadas a 1.100°C, Figura 5, as curvas com e sem tratamento criogênico apresentaram comportamento diferente. Na região das curvas que antecede o pico de dureza (temperaturas abaixo de 500°C), observa-se uma dureza bastante superior para as amostras com tratamento criogênico. Isto ocorre devido a presença de alta fração volumétrica de austenita retida nestes aços (cerca de 36%)⁽⁵⁾ quando austenitizados a 1.100°C. Com o tratamento criogênico, esta austenita retida é transformada em martensita, aumentando assim a dureza do material.

A amostra sem TC e com tempo menor de revenimento apresentou o menor valor de dureza, devido a presença de austenita ainda não transformada. A amostra sem TC e com maior tempo de revenimento (4 horas) apresentou o maior valor de dureza. Nas amostras com TC, o pico de dureza variou entre 62,5 e 62,7 HRC, ou seja, dentro do erro experimental.

4 DISCUSSÃO

As curvas de revenimento obtidas para as temperaturas de austenitização menores (Figuras 3 e 4), de uma maneira geral, não apresentam diferenças de dureza entre o tratamento criogênico e o tratamento sem criogenia. Assim, não tiveram o mesmo comportamento apresentado pela literatura (Figuras 1 e 2). Esta diferença de comportamento, quando os resultados são comparados à Figura 2, pode ser simplesmente um artefato metalúrgico, visto que o presente trabalho emprega as mesmas condições de revenimento no tratamento com e sem criogenia, o que não acontece nos resultados da literatura. Com base apenas nos mecanismos clássicos de revenimento, espera-se diferenças de dureza se o número ou o tempo de revenimento for diferente. Sendo assim, este é o principal fator que dificulta discutir os resultados da literatura. A comparação com a Figura 1 é ainda mais difícil por tratar-se de materiais diferentes.

Nas amostras tratadas a 1.100°C, observou-se uma maior queda na dureza para as amostras com TC (nas temperaturas altas de revenimento) ao contrário do observado para temperaturas de austenitização mais baixas. Esta diferença deve ocorrer principalmente pelo teor de austenita retida muito maior na condição de têmpera a 1.100°C. Conforme a literatura, a têmpera com austenitização a 1020°C e 1.040°C geram teores de austenita retida de 12%⁽⁵⁾ e 14%⁽¹⁶⁾ enquanto que na austenitização a 1.100°C o teor aumenta para 40%⁽⁵⁾ a 60%⁽¹⁷⁾. Pode ocorrer, assim, um efeito significativo de austenita retida que, mesmo após 2 revenimentos, pode transformar-se em martensita não revenida, aumentando a dureza e justificando a dureza mais alta se comparada ao tratamento criogênico. Reforçando este fato, o uso de revenimentos a 600°C mostra o encontro das curvas com e sem TC; ou seja, em temperaturas de revenimento mais altas, em que o efeito da austenita retida é menor, as durezas praticamente coincidem (Figura 5). Além disso, o aumento do número de revenimentos, que também promove maior transformação da austenita retida, tende a diminuir as diferenças entre os tratamentos com e sem TC: observar na Figura 5 a menor distância entre as linhas cheias, relativas a 2 revenimentos, e as tracejadas, de 3 revenimentos.

Uma aplicação prática desses resultados seriam as ferramentas que necessariamente precisam ser revenidas em altas temperaturas (acima de 500°C), como por exemplo, as submetidas a tratamentos de nitretação ou PVD. A Figura 6 apresenta resultados interessantes neste sentido, mostrando a dureza após revenimento a 520°C para as três temperaturas de austenitização. Se a dureza necessária é superior a 60 HRC, o uso de altas temperaturas de austenitização torna-se indispensável. Para austenitização a 1.100°C, como comentado, ainda existe quantidade apreciável de austenita retida, mesmo após 2 revenimentos. E esta austenita retida pode promover instabilidade dimensional e fragilidade, quando transformada em trabalho (por aplicação das tensões de operação da ferramenta). Desta forma, o tratamento criogênico é importante, mantendo a condição de alta dureza e revenido em alta temperatura, mas evitando os efeitos deletérios da austenita retida.

Figura 4 – Comparação da dureza após revenido a 520°C para as amostras submeladas a três temperaturas de austenitização, com e sem tratamento criogênico e com dois revenimentos (curvas tracejadas) ou três revenimentos (curvas cheias).

Apesar destes primeiros resultados não apresentarem diferença significativa de dureza entre as amostras tratadas e não tratadas criogenicamente, a literatura apresenta melhora em algumas propriedades do material, dentre elas, a mais citada é a resistência ao desgaste. Para verificar estas possíveis mudanças de comportamento serão realizados ensaios de desgaste, em condições abrasivas ou de deslizamento na sequência do presente trabalho.

5 CONCLUSÕES

As curvas de revenimento não apresentaram o mesmo comportamento das curvas apresentadas pela literatura.

Para as amostras com temperatura de austenitização de 1.010°C e 1.040°C, o comportamento do aço AISI D2 frente ao revenimento é o mesmo quando tratado ou não criogenicamente.

O comportamento das curvas com temperatura de austenitização maior (1.100°C) se deve a alta fração volumétrica de austenita retida. Nestas condições, o tratamento criogênico pode ser importante, evitando a instabilidade dimensional e fragilidade promovida pela austenita retida transformada pelas tensões de trabalho da ferramenta.

Agradecimentos

À CAPES e à Villares Metals S.A.

REFERÊNCIAS

- 1 BARRON, R.F. Cryogenic treatment of metals to improve wear resistance. *Cryogenics*.p. 409-413, 1982.
- 2 MOORE, K. e COLLINS, D.N. Cryogenic treatment of three heat-treated tool steels. *Key Engineering Materials*, v. 86 - 87, p. 4754, 1993.

- 3 MENG, F.K., TAGASHIRA, K. e SOHMA, H. Wear resistance and microstructure of cryogenic treated Fe-1.4Cr-1C bearing steel. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 31, n. 7, p. 865-868, 1994.
- 4 YUN, D., XIAOPING, L. e HONGSHEN, X. Deep cryogenic treatment of high speed steel and its mechanism. *Heat treatment of metals*, v. 3, p. 55 - 59, 1998.
- 5 MENG, F.K, et al. Role of eta carbide precipitations in the wear resistance improvements of Fe-12Cr-Mo-V-1.4C tool steel by cryogenic treatment. *ISIJ International*, v. 34, n.2, p. 205-210, 1994.
- 6 HUANG, J.Y., et al. Microstructure of cryogenic treated M2 tool steel. *Materials Science & Engineering A*, v. A339, p. 241-244, 2003
- 7 MOHAN LAL, D., RENGANARAYANAN, S. e KALANIDH, A. Cryogenic treatment to augment wear resistance of tool and die steels. *Cryogenics*, v. 41, p. 149-155, 2001.
- 8 PELLIZARI, M., et al. Deep cryogenic treatment of AISI M2 high speed steel. *Anais do International Tooling Conference*, 7., 2006, Torino, Torino, 2006, v. 1, p. 127-134.
- 9 KAMODY, D.J. Using deep cryogenics to advantage. *Advanced Materials and Processes*, v. 10, p. 215 - 218, 1998.
- 10 KAMODY, D.J. Cryogenic Process Update. *Advanced Materials and Processes*, v. 6, pp. H67 - H69, 1999.
- 11 MOLINARI, A., et al. Effect of deep cryogenic treatment on the mechanical properties of tool steels. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 118, p. 350-355, 2001.
- 12 LESKOYSEK, V. e ULE, B. Influence of deep cryogenic treatment on microstructure, mechanical properties and dimensional changes of vacuum heat-treated high speed steel. *Heat Treatment of Metals*, v. 3, p. 72-76, 2002.
- 13 SPEIGH, G.R.; LESLIE, W.C. Tempering of Steel. *Metallurgical Transactions*, v. 3, p. 1043-1054, 1972.
- 14 OKUNO, T. Effect of microstructure on the toughness of hot work tool steels, AISI H13, H10 and H19. *ISIJ International*, v. 27, n.1, 1987.
- 15 MESQUITA, R.A., FRANÇA, L.C. e BARBOSA, C.A. Desenvolvimento de um novo aço ferramenta para trabalho a quente com tenacidade otimizada. *Anais do Congresso Anual da ABM*, 57, 2002, São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2002, v. 1 CD ROM, p. 444-453.
- 16 MENDANHA, A. *Estudo da resistência à fratura do aço ferramenta para trabalho a frio AISI D2*. 2004. 151p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- 17 B. L. Averbach, S. A. Kulin and M. Cohen. The Effect of Plastic Deformation on Solid Reactions, Part II: The Effect of Applied Stress on the Martensite Reaction, *Cold Working of Metals*, American Society for Metals, 1949.

DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE AUSTENITA RETIDA POR
MEIO DE ENSAIO DE SATURAÇÃO MAGNÉTICA DE UM AÇO AISI D2
TRATADO CRIOGENICAMENTE

P. F. da Silva^(1,2), R. V. Martin⁽³⁾, R. A. Mesquita⁽⁴⁾, F. Landgraf⁽²⁾, C. A. Barbosa, H. Goldenstein⁽²⁾

⁽¹⁾psilva2@gmail.com, Laboratório de Caracterização de Materiais - PMT/EPUSP, Av. Prof. Mello Moraes, 2.463, 05508-900, Cidade Universitária, São Paulo-SP.
⁽²⁾ Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, ⁽³⁾ Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, ⁽⁴⁾Villares Metals S. A.

RESUMO

O tratamento criogênico de aços ferramenta vem sendo utilizado para aumentar, sobretudo, a resistência ao desgaste destes materiais. Há duas hipóteses principais para este aumento: i) transformação completa da austenita retida em martensita; e ii) precipitação de carbonetos finos η devido a deformação do retículo da martensita em baixas temperaturas. Neste trabalho será verificada a influência da temperatura e do tempo do tratamento criogênico na transformação da austenita retida de aços ferramenta para trabalho a frio AISI D2 comparando com amostras tratadas convencionalmente. Os corpos-de-prova foram austenitizados a 1010, 1040 e 1100°C e os tratamentos criogênicos foram realizados a -78, -196 e -269°C por 2 horas (para as três temperaturas) e por 24 horas (para -196 e -269°C). A fração volumétrica de austenita retida foi determinada por ensaio de saturação magnética e difração de raios-X.

Palavras-chave: tratamento criogênico, austenita retida, aço ferramenta, saturação magnética

1 INTRODUÇÃO

O tratamento criogênico consiste em uma etapa adicional ao ciclo de tratamento térmico no qual o material é submetido a temperaturas da ordem de -196°C (77K - temperatura do nitrogênio líquido) com resfriamento e aquecimento lentos e controlados e tempo de permanência a temperatura criogênica de cerca de

24 horas. O resfriamento e aquecimento controlados devem ser realizados para evitar fraturas catastróficas dos materiais devido ao gradiente de temperatura.

Os micromecanismos propostos para explicar os fenômenos que ocorrem com a microestrutura durante a permanência a temperatura criogênica e no subsequente aquecimento (podendo ou não ser o revenimento) são os seguintes: i) transformação da austenita retida em martensita^(1, 2, 3); ii) decomposição e condicionamento da martensita^(3, 4, 5); iii) precipitação^(3, 5) ou aumento da fração volumétrica^(4, 6) de carbonetos η (eta).

Apesar do número razoável de trabalhos mostrando melhorias, principalmente na resistência ao desgaste, nos aços ferramentas submetidos ao tratamento criogênico, um número muito limitado dentre eles propõe mecanismos para as transformações que ocorrem a temperatura criogênica para explicar as melhorias apresentadas.

No trabalho de Yun et al.⁽⁴⁾ eles dizem que se o revenimento for realizado entre a etapa de têmpera e a etapa de revenimento após tratamento criogênico somente 1,5% da austenita retida permanece na microestrutura e que se o tratamento criogênico for realizado após a etapa de revenimento, cerca de 5% da austenita permanecerá retida na microestrutura do aço rápido M2. Segundo os autores, isto acontece devido a estabilização da austenita durante a etapa de revenimento se realizada antes do tratamento criogênico.

Moore e Collins⁽²⁾ realizaram uma série de experimentos para verificar o efeito dos parâmetros do tratamento criogênico na dureza de aços ferramenta. Dentre estes parâmetros verificaram o efeito do tempo de permanência à temperatura ambiente entre a têmpera e o revenimento. Não houve queda na dureza para tempos acima de até 20 horas. Concluíram, então, que a estabilização da austenita não é significante sob estas condições. Não apresentaram, entretanto, medições de austenita retida nem antes e nem após o tratamento criogênico.

Mohan Lal et al.⁷ realizaram a etapa de tratamento criogênico entre as etapas de têmpera e revenimento e após têmpera + revenimento. Certificaram-se de que não havia austenita retida em nenhuma das amostras fazendo análise de difração de raios-X. Nas primeiras a resistência ao desgaste foi maior, e em ambas a resistência ao desgaste foi maior do que nas tratadas convencionalmente (têmpera + revenimento). Pelizzari et al.⁸ também realizaram estes dois ciclos de tratamento térmico incluindo o tratamento criogênico e da mesma forma obtiveram melhor

desempenho em desgaste com o tratamento criogênico realizado entre temperatura e a tenacidade a fratura manteve-se constante.

Cohen apud Roberts et al.⁹ mostrou que quanto maior o tempo de permanência a 60°C, maior a porcentagem de austenita retida a não se transformar em martensita em temperaturas sub-zero, conforme figura 1. Segundo este gráfico, uma amostra com 10% de austenita retida, mantida por 50 horas a 60°C, quando submetida a -150°C por outras 50 horas transformará apenas cerca de 2% da austenita retida em martensita.

Figura 1- Atraso na transformação martensítica em função do tempo de permanência a 60°C. Adaptado da referência 9.

Este trabalho teve como objetivo verificar o efeito das temperaturas sub-zero e do tempo de permanência a estas temperaturas para eliminar a austenita retida presente no aço AISI D2 após a temperatura e após a temperatura + alívio de tensões.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de um aço ferramenta AISI D2 para trabalho a frio (composição química nominal na tabela 1) lingotado convencionalmente e laminado até bitola de 52mm.

Tabela 1 - Composição química nominal de um aço AISI D2 em %peso, Fe-balanço.

C	Mn	Si	Cr	V	Mo
1,4 - 1,6	0,2 - 0,4	0,1 - 0,4	11 - 13	0,2 - 1,0	0,7 - 1,20

Foram usados corpos-de-prova cilíndricos para ensaio de saturação magnética com diâmetro de 13,5mm e altura de 20mm. Todos os corpos-de-prova foram retritados do meio-raio da mesma barra.

Foram realizadas três séries de experimentos. Na primeira, após o ensaio de saturação magnética, os corpos-de-prova foram cortados ao meio e foram realizadas medições de dureza Rockwell C e difração de Raios-X para determinação da austenita retida. Todos os tratamentos criogênicos foram realizados em criostato disponível no Laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Física da USP, sendo as taxas de resfriamento e aquecimento controladas em 2,5°C/min. Os tratamentos que antecederam o tratamento criogênico (tempera em óleo + alívio de tensões) foram realizados no Centro de Pesquisas da Villares Metals S. A. Houve um intervalo de 2 semanas entre o alívio de tensões e o tratamento criogênico.

Na segunda série de experimentos, objetivou-se verificar o efeito do tempo de permanência da amostra a temperatura ambiente entre o alívio de tensões e o tratamento criogênico. Desta forma, todos os tratamentos térmicos foram realizados na Villares Metals e o tratamento criogênico foi feito por imersão da amostra em nitrogênio líquido.

A terceira série de experimentos teve por objetivo verificar o efeito do alívio de tensões na fração volumétrica de austenita retida. Todos os tratamentos foram realizados na Villares Metals. As frações volumétricas de austenita retida da segunda e terceira séries de experimentos foram determinadas pelo método de saturação magnética. A tabela 2 apresenta as identificações dos corpos-de-prova.

O ensaio de saturação magnética consistiu em submeter a amostra a um campo magnético de 1000kA/m e determinar a máxima saturação magnética (Jmáx em Tesla). Os ensaios foram realizados em equipamento disponível no IPT, figura 2.

Figura 2 - (a) Vista geral do equipamento Hystergraf IS-300 utilizado para determinar a saturação magnética das amostras. (b) Detalhe do local onde a amostra é colocada.

A amostra recozida foi utilizada como padrão, sendo considerada com 0% de austenita retida. As demais frações volumétricas de austenita retida foram obtidas a partir deste padrão, conforme a equação abaixo:

$$V_R = \frac{J_{máx_{Re}} - J_{máx_{Re}}}{J_{máx_{Re}}} \cdot 100$$

onde: $J_{máx_{Re}}$ é a máxima saturação magnética da amostra recozida (padrão) e $J_{máx_n}$ é a máxima saturação magnética da amostra analisada.

Tabela 2 - Identificação das amostras

Amostra	Tratamento térmico	
	Recozida	Como recebida
Primeira Série de Experimentos		
I		1010°C/40min + 2x 500°C/1h
II		1010°C/40min + 130°C/1,5h + -78°C/2h
III		1010°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/2h
IV		1010°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/24h
V		1010°C/40min + 130°C/1,5h + -269°C/2h
VI		1010°C/40min + 130°C/1,5h + -269°C/2h
VII		1010°C/40min + 130°C/1,5h + -269°C/24h
VIII		1040°C/40min
IX		1040°C/40min + 2x 500°C/1h
X		1040°C/40min + 130°C/1,5h + -78°C/2h
XI		1040°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/2h
XII		1040°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/24h
XIII		1040°C/40min + 130°C/1,5h + -269°C/2h
XIV		1040°C/40min + 130°C/1,5h + -269°C/24h
XV		1100°C/40min
XVI		1100°C/40min + 2x 540°C/1h
XVII		1100°C/40min + 130°C/1,5h + -78°C/2h
XVIII		1100°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/2h
XIX		1100°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/24h
XX		1100°C/40min + 130°C/1,5h + -269°C/2h
XXI		1100°C/40min + 130°C/1,5h + -269°C/24h
Segunda Série de Experimentos		
XXII		1010°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/2h (imersão)
XXIII		1010°C/40min + -196°C/2h (imersão)
XXIV		1040°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/2h (imersão)
XXV		1040°C/40min + -196°C/2h (imersão)
XXVI		1100°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/2h (imersão)
XXVII		1100°C/40min + -196°C/2h (imersão)
Terceira Série de Experimentos		
XXVIII		1010°C/40min
XXIX		1010°C/40min + 130°C/1,5h
XXX		1040°C/40min
XXXI		1040°C/40min + 130°C/1,5h
XXXII		1100°C/40min
XXXIII		1100°C/40min + 130°C/1,5h

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 3 apresenta os resultados de máxima saturação magnética, a porcentagem de austenita retida determinada pelo método de saturação magnética e por difração de raios-X e a dureza Rockwell C das amostras analisadas.

Tabela 3 – Resultados de saturação magnética, porcentagem de austenita retida obtida pelo método de saturação magnética e por difração de raios-X e dureza Rockwell C.

Amostra	J _{máx} (T)	% _v (Sat. Magn.)	% _v (DR-X)	Dureza (HRC)
Recozida	1,637	0	0,5	--
I	1,488	9,12	4,2	65
II	1,505	8,05	5	59
III	1,499	8,42	8,1	63,4
IV	1,445	11,71	8,4	63,5
V	1,462	10,65	7,8	63,1
VI	1,512	7,66	8,4	63,5
VII	1,504	8,1	7,5	63,4
VIII	1,446	11,63	10,8	65,4
IX	1,465	10,52	6,2	58,3
X	1,377	15,87	12,4	64,1
XI	1,353	17,34	17,3	64,1
XII	1,320	19,35	13,4	64
XIII	1,394	14,83	11,8	63,9
XIV	1,358	17,04	13,2	64,2
XV	1,026	37,29	37,3	62,2
XVI	1,623	0,86	5	61,8
XVII	1,297	20,77	19,2	64,8
XVIII	1,356	17,16	16,6	64,1
XIX	1,332	18,62	17	65,1
XX	1,376	15,95	17,6	65,4
XXI	1,334	18,5	18,6	65,3
Recozida	1,625	0	--	--
XXII	1,404	13,32	--	--
XXIII	1,502	7,29	--	--
XXIV	1,304	19,52	--	--
XXV	1,484	8,41	--	--
XXVI	1,050	35,20	--	--
XXVII	1,390	14,22	--	--
Recozida	1,601	0	--	--
XXVIII	1,420	11,31	--	--
XXIX	1,413	11,74	--	--
XXX	1,351	15,62	--	--
XXXI	1,322	17,43	--	--
XXXII	0,995	37,85	--	--
XXXIII	0,980	38,75	--	--

As figuras de 3 a 6 correspondem à primeira série de experimentos. Na figura 3 são apresentados os resultados de fração volumétrica de austenita retida

determinadas por dois métodos distintos, difração de raios-x e saturação magnética. Verifica-se que os resultados seguem uma mesma tendência, apesar de haver uma diferença entre eles.

Figura 3 - Frações volumétricas de austenita retida determinadas por difração de raios-X versus a saturação magnética.

A figura 4 apresenta os resultados de dureza em função da temperatura de austenitização do material temperado. A dureza do material austenitizado a 1020° é maior do que a do material austenitizado a 1010°C por haver uma maior saturação de carbono na martensita. A dureza da amostra austenitizada a 1100°C é a menor, pois, devido a grande quantidade de carbono dissolvido na austenita, a mesma não transforma-se em martensita, existindo, portanto, uma alta fração volumétrica de austenita retida, como observado na figura 5.

A figura 6 apresenta todos os resultados de saturação magnética da primeira série de experimentos. Conforme esperado, a % de γ_R é maior quanto maior a temperatura de austenitização (T) e há uma diminuição deste teor após o ciclo de revenimento (T+2R). No entanto, talvez o ciclo de revenimento não tenha sido suficiente (dois revenimentos de uma hora cada e a temperatura) para a eliminação da γ_R das amostras temperadas a 1010°C e 1040°C.

Figura 4 - Dureza do material em função da temperatura de austenitização (amostras I, VIII e XV).

Figura 5 - Porcentagem de austenita retida em função da temperatura de austenitização (amostras I, VIII e XV).

Os resultados de % de γ_R com a inserção dos diversos tempos e temperaturas de tratamento criogênico não foram os esperados. Esperava-se a eliminação total da γ_R já com a temperatura de -78°C, e a mesma não ocorreu nem para a temperatura de -269°C. Pelo contrário, houve determinação de aumento da fração volumétrica de austenita retida pelos métodos utilizados, no entanto, estes aumentos serão desconsiderados (apesar de estarem acima do erro experimental de 0,1%). Com esta consideração, a fração volumétrica de austenita retida permanece constante

com a inserção da etapa de criogenia para as amostras austenitizadas a 1010°C, as quais possuíam o menor teor inicial de γ_R , e para as austenitizadas a 1140°C. Para as amostras austenitizadas a 1100°C, com teor inicial de γ_R muito alto, houve queda na γ_R para todas as amostras, no entanto, os valores ainda continuaram elevados (acima de 15%).

Com base nestes resultados, atribuiu-se estas frações volumétricas de austenita retida a estabilização da austenita devido a permanência a temperatura ambiente por duas semanas entre o tratamento de alívio de tensões e o tratamento criogênico, ou simplesmente, devido ao tratamento de alívio de tensões. Para elucidar esta hipótese, foi realizada a segunda série de experimentos.

Figura 6 - Fração volumétrica de austenita retida determinada pelo método de saturação magnética para os diferentes tratamentos térmicos.

Nesta segunda série de experimentos, foram comparadas amostras submetidas a ténpera + alívio de tensões + tratamento criogénico (imersão em nitrogénio líquido por duas horas) e a ténpera + tratamento criogénico (imersão em nitrogénio líquido por duas horas), com intervalo de 20 minutos entre cada uma das etapas.

Verifica-se na figura 7 que houve uma queda na γ_R quando o tratamento criogénico foi feito logo após a ténpera sem o alívio de tensões. No entanto, ao comparar estes resultados com os da primeira série de experimentos (tabela 2 – IV

com XXII e XXIII; XI com XIV e XV; XVIII com XXVI e XXVII), verifica-se que as amostras com alívio de tensões apresentaram γ_R maior e as sem alívio de tensões menor do que as amostras daquela série. Pelo fato das amostras não terem sido tratadas ao mesmo tempo, pode haver mais variáveis do que as aqui citadas. Desta forma, cada série de experimentos será analisada isoladamente. Sendo assim, da figura 7 fica evidente que a etapa de alívio de tensões tem um papel importante na estabilização da austenita e que o tratamento criogénico não é eficaz, nem mesmo sem a o alívio de tensões, para eliminação total da austenita retida.

Figura 7 - Comparação das frações volumétricas de austenita retida nas amostras submetidas a ténpera + alívio de tensões + tratamento criogénico e a ténpera + tratamento criogénico.

Devido aos resultados apresentados anteriormente, verificou-se a necessidade de esclarecer o efeito do tratamento de alívio de tensões no ciclo de tratamento térmico deste material. Para tanto, foi realizada a terceira série de experimentos, na qual foram comparadas as amostras submetidas somente a ténpera e a ténpera + alívio de tensões. A figura 8 apresenta os resultados desta série de experimentos. Verifica-se que as variações de γ_R são muito pequenas, podendo ser consideradas iguais.

Figura 8 - Comparação das frações volumétricas de austenita retida nas amostras submetidas somente a têmpera e a têmpera + alívio de tensões.

4 SUMÁRIO

A estabilização da austenita é bastante pronunciada no material em estudo. Desta forma, o tratamento criogênico não foi suficiente para eliminar a austenita retida oriunda da têmpera.

O tratamento criogênico realizado logo após a têmpera, sem alívio de tensões intermediário, apresentou menor teor de austenita retida, evidenciando a ação de estabilizador de austenita do tratamento térmico de alívio de tensões.

AGRADECIMENTOS

À CAPES e à Villares Metals S.A.

REFERÊNCIAS

- ¹ BARRON, R.F. Cryogenic treatment of metals to improve wear resistance. **Cryogenics**, p. 409-413, 1982.
- ² MOORE, K.; COLLINS, D.N. Cryogenic treatment of three heat-treated tool steels. **Key Engineering Materials**, v. 86-87, p. 4754, 1993.
- ³ MENG, F., TAGASHIRA, K.; AZUMA, H.; SOHMA, H. Role of eta-carbide precipitations in ten wear resistance improvements of Fe-12Cr-Mo-V-1.4C tool steel by cryogenic treatment. **ISIJ International**, v. 34, n. 2, p. 205-210, 1994.

- ⁴ YUN, D.; XIAOPING, L.; HONGSHEN, X. Deep cryogenic treatment of high speed steel and its mechanism. **Heat treatment of metals**, v.3, p. 55 – 59, 1998.
- ⁵ MENG, F.K.; SOHMA, H. Wear resistance and microstructure of cryogenic treated Fe-1.4Cr-1C bearing steel. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 31, n. 7, p. 865-868, 1994.
- ⁶ HUANG, J.Y.; ZHU, Y.T.; LIAO, X.Z.; BEYERLEIN, I.J.; BOURKE, M.A.; MITCHELL T.E. Microstructure of cryogenic treated M2 tool steel. **Materials Science & Engineering A**, v. A339, p. 241-244, 2003.
- ⁷ MOHAN LAL, D.; RENGANARAYANAN, S.; KALANIDHI, A. Cryogenic treatment to augment wear resistance of tool and die steels. **Cryogenics**, v. 41, p. 149-155, 2001.
- ⁸ PELLIZZARI, M.; MOLINARI, A.; GIRARDINI, L.; MALDARELLI, L. Deep cryogenic treatment of AISI M2 high speed steel. **Annals do 7Th International Tooling Conference**, Torino - Itália, 2 – 5 May de 2006, v. 1, p. 127-134.
- ⁹ ROBERTS, G., KRAUSS, G., KENNEDY, R. **Tool Steels**. ASM International, 5th ed.

DETERMINATION OF THE RETAINED AUSTENITE VOLUMETRIC FRACTION BY MAGNETIC SATURATION METHOD OF AN AISI D2 TOOL STEEL CRYOGENICALLY TREATED

ABSTRACT

The cryogenic treatment of tool steels have been used to improve the wear resistance of this material. There are two hypothesis for this improvement: i) a complete transformation of the retained austenite in martensite; and ii) precipitation of very thin η carbides due to a martensite lattice deformation in very low temperatures. In this work it will be verified the influence of the temperature and time of exposure during the cryogenic treatment in the retained austenite transformation of the tool steel for cold work AISI D2 comparing with samples conventionally treated. The samples were austenitized at 1010, 1040 and 1100°C and the cryogenic treatments were done at -78, -196 and -269°C for two hours (for the three temperatures) and for 24 hours (for -196 and -269°C). The volumetric fraction of retained austenite was determined using magnetic saturation test and diffraction X-rays.

Key-words: cryogenic treatment, retained austenite, tool steel, magnetic saturation

EFEITO DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DO
AÇO FERRAMENTA AISI D2

P. F. de Silva^(1,2), R. A. Mesquita⁽³⁾, R. Cohen⁽⁴⁾, C. A. Barbosa⁽⁵⁾, H. Goldenstein⁽²⁾
⁽¹⁾pfsilva2@gmail.com; Laboratório de Caracterização de Materiais - PMT/EPUSP, Av. Prof. Mello Moraes, 2.463, 05508-900, Cidade Universitária, São Paulo-SP
⁽²⁾ Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, ⁽³⁾ Villares Metais S.A., ⁽⁴⁾ Laboratório de Materiais Magnéticos do do Instituto de Física da USP

RESUMO

O tratamento criogênico vem se apresentado como uma etapa importante no tratamento térmico de aços ferramenta, sendo a ele atribuída uma considerável melhora na resistência ao desgaste. Este trabalho tem como objetivo dar uma contribuição para o entendimento do efeito do tratamento criogênico na resistência ao desgaste abrasivo em um aço ferramenta AISI D2. Amostras deste material foram tratadas convencionalmente (têmpera + revenimento) e foram tratadas incluindo-se a etapa de criogenia (têmpera + alívio de tensões + tratamento criogênico +revenimento). As amostras foram submetidas a ensaio de desgaste abrasivo do tipo pino contra lixa para avaliação do desempenho frente a resistência ao desgaste. A etapa de alívio de tensões apresentou-se como a principal variável no ciclo de tratamento térmico, camuflando o efeito do tratamento criogênico.

Palavras-chave: tratamento criogênico, desgaste abrasivo, aço ferramenta, alívio de tensões

1 INTRODUÇÃO

Na literatura pesquisada, cinco trabalhos foram realizados estudando-se o aço ferramenta AISI D2^(1, 2, 3, 4, 5). No primeiro deles, Barron⁽¹⁾ em 1982 submeteu amostras do aço AISI D2 a tratamento criogênico a -84°C e -196°C com resfriamento lento (3°C/min), por 24 horas cada, após tratamento térmico de têmpera e revenimento usual e aquecimento ao ar. Ele não menciona as condições de têmpera e revenimento. As amostras foram submetidas a ensaio de desgaste abrasivo (grinding wheel) e foi verificado que houve um aumento na resistência ao desgaste

de 316% e 818% para as amostras tratadas criogenicamente a -84°C e -196°C, respectivamente, quando comparadas com as amostras tratadas convencionalmente (têmpera + revenimento).

Barron⁽¹⁾ atribui a melhora na resistência ao desgaste à transformação completa da austenita retida em martensita e atribui o melhor desempenho da amostra tratada a -196°C (comparada com a amostra tratada a -84°C) a uma transformação "mais completa" da austenita retida em martensita. Esta explicação, no entanto, não é confirmada pelas durezas das amostras. As amostras submetidas aos três diferentes ciclos térmicos apresentaram dureza na faixa de 697 a 709 HV, onde esperava-se que as ligas com uma "transformação mais completa da austenita" possuíisse dureza mais elevada.

Meng et al.⁽²⁾ em 1993 investigaram a resistência ao desgaste do aço AISI D2 tratado a -50°C e -150°C. O tratamento criogênico foi realizado após envelhecimento a 60°C para evitar trincas. O ciclo térmico realizado foi: têmpera + envelhecimento + tratamento criogênico + envelhecimento + revenimento. As amostras foram submetidas a ensaio de deslizamento, os quais resultaram em melhor desempenho para as amostras tratadas a -180°C e desempenho semelhante ao das amostras tratadas convencionalmente para as amostras tratadas a -50°C. Segundo os autores, este resultado ocorreu devido a precipitação de finos carbonetos η na matriz quando a amostra é submetida a -180°C. Apresentam o seguinte mecanismo para formação do carboneto η : na temperatura de -180°C os átomos de ferro ou de elementos de liga substitucionais expandem e contraem, e os átomos de carbono deslocam devido a deformação do reticulado, formam-se então *clusters* de carbono que precipitarão finos carbonetos no aquecimento.

Moore e Collins⁽²⁾ em 1993, com o objetivo de determinar o efeito das variáveis do tratamento criogênico na dureza final dos aços AISI D2, submeteram amostras deste aço a tratamento criogênico entre têmpera e revenimento variando: i) temperatura criogênica e tempo de permanência a esta temperatura; ii) tempo de permanência a temperatura ambiente antes do tratamento criogênico e a temperatura de austenitização; iii) tempo e temperatura de revenimento.

Os resultados de Moore e Collins⁽³⁾ indicaram que para o aço AISI D2 o tratamento criogênico a -100°C ou -196°C promovem aumento na dureza do aço (de 14 a 16HRC quando comparado com o aço tratado convencionalmente). O aumento do tempo de permanência a temperatura criogênica, no entanto, não causou

Os trabalhos acima citados propõem melhoras significativas no desempenho dos materiais frente a resistência ao desgaste, tenacidade e apresentam o tratamento criogênico como uma etapa eficaz para eliminação da austenita retida, mesmo quando a amostra é mantida por longos tempos a temperatura ambiente.

Este trabalho é parte de um estudo introdutório sobre a influência do tratamento criogênico nas propriedades mecânicas e tribológicas do aço ferramenta para trabalho a frio AISI D2. Amostras submetidas a três temperaturas criogênicas (-78°C – gelo seco; -196°C – nitrogênio líquido; -269°C – hélio líquido) por diferentes tempos foram submetidas a ensaio de desgaste abrasivo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de um aço ferramenta AISI D2 para trabalho a frio (composição química nominal na Tabela 1) lingotado convencionalmente e laminado até bitola de 52mm.

Tabela 1 - Composição química nominal de um aço AISI D2 em %peso, Fe-balanço.

C	Mn	Si	Cr	V	Mo
1,4 – 1,6	0,2 – 0,4	0,1 – 0,4	11 – 13	0,2 – 1,0	0,7 – 1,20

As amostras foram submetidas a tratamento térmico convencional (têmpera + 2 revenimentos por uma hora cada) – para comparação - e a tratamentos térmicos com inserção de alívio de tensões + tratamento criogênico entre a têmpera e o revenimento. A Tabela 2 apresenta a identificação das amostras com os respectivos tratamentos a que foram submetidas. O tratamento criogênico nas amostras A2*, B2* e C2* foram realizados imergindo as amostras em nitrogênio líquido sem controle da taxa de resfriamento. Este procedimento foi realizado objetivando eliminar o tempo entre o alívio de tensões e o tratamento criogênico que poderia causar estabilização da austenita retida. No entanto, em outro trabalho (realizado simultaneamente) verificou-se que o tratamento de alívio de tensões é o responsável pela estabilização da austenita.⁶ As demais amostras foram tratadas em criostato marca Janis pertencente ao Laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Física da USP, com taxa de resfriamento e de aquecimento de 2,5°C/min. Nestas amostras, houve um intervalo de duas semanas entre o alívio de tensões e o tratamento criogênico. As austenitizações para têmpera foram realizadas em forno

mudança na dureza do aço. Os resultados indicam também que não ocorre o fenômeno de estabilização da austenita neste aço, ou que o tratamento criogênico pode transformá-la em martensita. Não houve variação na dureza comparando a amostra que permaneceu por 20 horas a temperatura ambiente antes do tratamento criogênico e a que foi tratada criogenicamente logo após a têmpera. A variação na temperatura de austenitização nas amostras tratadas criogenicamente provocou um platô na máxima dureza (de 1025 a 1100°C), contra um pico de dureza nas amostras tratadas convencionalmente (1025°C). Para as amostras revenidas após tratamento criogênico houve queda na dureza com o aumento da temperatura de revenimento, não há pico de dureza secundária.

Uma observação importante relacionada aos ensaios de Moore e Collins⁽³⁾ é em relação aos tempos de tratamento criogênico por eles utilizados. Apesar deles terem verificado que o tempo não afetava a dureza do material (a dureza está relacionada com a transformação da austenita retida em martensita), trabalhos focados na resistência ao desgaste destes aços mostram que o tempo é uma variável importante, mesmo sem influenciar a dureza.

Collins e Dormer⁽⁴⁾ estudaram o efeito da temperatura de austenitização, da temperatura e do tempo de tratamento criogênico (resfriamento a 2,5°C/min até -140°C seguido de imersão em N₂ até -196°C) e da temperatura de revenimento na tenacidade (Ensaio Charpy) e resistência ao desgaste abrasivo. Realizaram também a quantificação de carbonetos que eles definiram como “finos”, menores que 5µm. A fração volumétrica dos carbonetos finos foi determinada por microscopia ótica. Dentre os resultados obtidos por eles há uma indicação de aumento na resistência ao desgaste com a diminuição da temperatura de tratamento criogênico e com o aumento do tempo de permanência a temperatura criogênica.

Sartori et al.⁽⁵⁾ em 2006 submeteram amostras do aço AISI D2 a têmpera (com austenitização a 1060°C) + tratamento criogênico + revenimento para a dureza especificada de 60HRC. Os autores não apresentam a temperatura utilizada no tratamento criogênico e nem as condições de resfriamento e aquecimento. Pela discussão dos resultados, supõe-se que a temperatura utilizada seja de -196°C. Corpos-de-prova foram avaliados por meio de ensaio de impacto sem entalhe (Ensaio Charpy sem entalhe) e os corpos-de-prova submetidos a tratamento criogênico apresentaram tenacidade 12% superior aos tratados convencionalmente.

sob vácuo e ao revenimento em forno tipo mufla pertencentes à Villares Metais S.A. As temperaturas de revenimento foram determinadas em trabalho anterior.⁷

Tabela 2 - Identificação das amostras	
Amostra	Tratamento térmico
A	1010°C/40min + 2x500°/1h
A1	1010°C/40min + 130°C/1,5h + -78°C/2h + 520°C/1h
A2	1010°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/2h + 520°C/1h
A2*	1010°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/2h (Imersão) + 520°C/1h
A3	1010°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/24h + 520°C/1h
A4	1010°C/40min + 130°C/1,5h + -269°C/2h + 520°C/1h
A5	1010°C/40min + 130°C/1,5h + -269°C/24h + 520°C/1h
B	1040°C/40min + 2x500°/1h
B1	1040°C/40min + 130°C/1,5h + -78°C/2h + 520°C/1h
B2	1040°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/2h + 520°C/1h
B2*	1040°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/2h (Imersão) + 520°C/1h
B3	1040°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/24h + 520°C/1h
B4	1040°C/40min + 130°C/1,5h + -269°C/2h + 520°C/1h
B5	1040°C/40min + 130°C/1,5h + -269°C/24h + 520°C/1h
B1**	1040°C/40min + 130°C/1,5h + -78°C/2h + 520°C/1hx2
B2**	1040°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/2h + 520°C/1hx2
B3**	1040°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/24h + 520°C/1hx2
B4**	1040°C/40min + 130°C/1,5h + -269°C/2h + 520°C/1hx2
B5**	1040°C/40min + 130°C/1,5h + -269°C/24h + 520°C/1hx2
C	1100°C/40min + 2x540°/1h
C1	1100°C/40min + 130°C/1,5h + -78°C/2h + 540°C/1h
C2	1100°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/2h + 540°C/1h
C2*	1100°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/2h (Imersão) + 540°C/1h
C3	1100°C/40min + 130°C/1,5h + -196°C/24h + 540°C/1h
C4	1100°C/40min + 130°C/1,5h + -269°C/2h + 540°C/1h
C5	1100°C/40min + 130°C/1,5h + -269°C/24h + 540°C/1h

As amostras, com 13,5mm de diâmetro, foram submetidas a desgaste abrasivo do tipo pino contra lixa. As condições de ensaio foram: carga aplicada de 44,5N, velocidade de deslizamento média de 1,72m/s, granulometria da lixa de Al₂O₃ de #120 e tempo total de ensaio de 560s. A cada 60s a amostra foi lavada e pesada e a lixa trocada por uma nova.

3 RESULTADOS

As figuras 1, 2 e 3 apresentam a perda em massa das amostras austenitizadas a 1010°C, 1040 e 1100°C, respectivamente, em função da distância de deslizamento. As identificações das amostras são apresentadas na tabela 2. Para

cada temperatura de austenitização, não houve variação significativa do desempenho ao desgaste frente aos diferentes ciclos térmicos aos quais as amostras foram submetidas, mas algumas informações relevantes puderam ser obtidas.

Para as amostras austenitizadas a 1010°C (figura 1), o desempenho das amostras com tratamento criogênico a -196°C direto (A2*) e com intervalo de duas semanas entre o alívio de tensões e o tratamento criogênico (A2) foi o mesmo, o que não aconteceu para as amostras austenitizadas a 1040°C e 1100°C. Nas figuras 2 e 3 verifica-se que as amostras B2* e C2* obtiveram os melhores desempenhos. As amostras austenitizadas a 1040 e 1100°C tinham maior teor de austenita retida após têmpera, no entanto, devido a ação estabilizadora de austenita retida do tratamento de alívio de tensões, após o tratamento criogênico, as amostras A2, B2 e C2 apresentaram os mesmos valores de austenita retida que as amostras A2*, B2* e C2*⁽⁶⁾.

Figura 1 – Perda em massa em função da distância de deslizamento para as amostras austenitizadas a 1010°C e submetidas a ensaio de abrasão do tipo pino contra lixa.

Para as amostras das figuras 2 e 3, o segundo melhor desempenho apresentado foi o das amostras tratadas convencionalmente (B e C). Para as três temperaturas de austenitização, não há evidências de aumento na resistência ao desgaste com a inserção da etapa de criogenia no ciclo de tratamento térmico.

Figura 2 - Perda em massa em função da distância de deslizamento para as amostras austenizadas a 1040°C e submetidas a ensaio de abrasão do tipo pino contra lixa.

Figura 3 - Perda em massa em função da distância de deslizamento para as amostras austenizadas a 1100°C e submetidas a ensaio de abrasão do tipo pino contra lixa.

A figura 4 apresenta os resultados das amostras submetidas a austenização a 1040°C e duplo revenimento. Todas as amostras (exceto a B4*) apresentaram o mesmo desempenho que a amostra submetida a tratamento convencional (B), indicando uma tendência ao aumento da resistência ao desgaste com aumento do número de revenimentos.

Figura 4 - Perda em massa em função da distância de deslizamento para as amostras austenizadas a 1040°C + duplo revenimento após o tratamento criogênico e submetidas a ensaio de abrasão do tipo pino contra lixa.

Desta forma, a maior evidência é de que a austenita retida estabilizada durante o alívio de tensões não esteja sendo convertida totalmente em martensita durante o primeiro revenimento, fato corroborado pelo aumento da resistência ao desgaste para as amostras submetidas a dois revenimentos.

O aumento da resistência ao desgaste quando o tratamento criogênico é realizado logo após o alívio de tensões (com intervalo de 20 minutos entre a têmpera e o alívio de tensões e mais 20 minutos entre o alívio de tensões e a têmpera), sem um tempo longo de permanência a temperatura ambiente, não pode ser explicado pela eliminação da austenita retida no tratamento criogênico, pois, a fração volumétrica de austenita retida foi a mesma para as amostras tratadas diretamente ou com permanência de duas semanas à temperatura ambiente⁽⁶⁾.

Segundo os trabalhos apresentados na parte introdutória deste artigo a presença do tratamento criogênico, qualquer que fosse a sua posição e com ou sem alívio de tensões proporcionaria aumento na resistência ao desgaste e transformaria toda a austenita retida em martensita.

A etapa de alívio de tensões é essencial industrialmente para que peças com geometrias complexas não trinquem durante o resfriamento para o tratamento criogênico, no entanto, em trabalho anterior apresentou-se como forte estabilizador de austenita. Dos trabalhos da literatura realizados com o aço AISI D2, o único que realizou a etapa de alívio de tensões (envelhecimento) foi o de Meng et al. Estes

autores realizaram este envelhecimento a 60°C e não a 130°C como realizado neste trabalho, e segundo eles, toda a austenita foi transformada em martensita e houve aumento da resistência ao desgaste.

Um trabalho minucioso de caracterização destes materiais e principalmente de amostras submetidas a diferentes temperaturas de alívio de tensões, uma vez que este se apresentou como variável importante na estabilização da austenita, faz-se necessário na sequência deste trabalho para esclarecer estes resultados conflitantes com os da literatura.

4 SUMÁRIO

O tratamento criogênico não se apresentou como etapa eficaz para melhorar o desempenho do aço ferramenta AISI D2 frente ao desgaste abrasivo. Este resultado pode ter sido mascarado pelo efeito do tratamento térmico de alívio de tensões, o qual estabiliza a austenita.

O desempenho dos materiais frente ao desgaste mostrou uma tendência a melhorar com o aumento do número de revenimentos, o que diminuiria a austenita retida.

AGRADECIMENTOS

A CAPES e à Villares Metals S.A.

REFERÊNCIAS

¹ BARRON, R.F. Cryogenic treatment of metals to improve wear resistance. **Cryogenics**, p. 409-413, 1982.

² MENG, F., TAGASHIRA, K.; AZUMA, R.; SOHMA, H. Role of eta-carbide precipitations in the wear resistance improvements of Fe-12Cr-Mo-V-1.4C tool steel by cryogenic treatment. **ISIJ International**, v. 34, n. 2, p. 205-210, 1994.

³ MOORE, K.; COLLINS, D.N. Cryogenic treatment of three heat-treated tool steels. **Key Engineering Materials**, v. 86-87, p. 4754, 1993.

⁴ COLLINS, D.N.; DORMER, J. Deep cryogenic treatment of a D2 cold-work tool steel. **Heat treatment of metals**, v. 3, p. 71-74, 1997.

⁵ SARTORI, C.H.; YOSHIDA, S.; FAGUNDES, M.C. Efeitos do tratamento criogênico na tenacidade à fratura dos aços AISI M2, AISI D2 e aço para trabalho a frio com 8%Cr. **Anais do 61º Congresso Anual da ABM**, Rio de Janeiro – Brasil, p. 3532-3539, 2006.

⁶ Da SILVA, P.F., R.V. MARTIN, MESQUITA, R.A., LANDGRAF, F., BARBOSA, C.A., GOLDENSTEIN, H. Determinação da fração volumétrica de austenita retida por meio de ensaio de saturação magnética de um aço AISI D2 tratado criogenicamente. Trabalho a ser apresentado na Conferência Brasileira de Tratamentos Térmicos em Águas de Lindóia – SP, outubro de 2008.

⁷ Da SILVA, P.F., MESQUITA, R.A., GOLDENSTEIN, H., BARBOSA, C.A. Efeito do tratamento criogênico na curva de revenimento do aço ferramenta AISI D2. **Anais do 6º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes**, ABM: São Paulo – Brasil, 2008.

EFFECT OF CRYOGENIC TREATMENT IN THE WEAR RESISTANCE OF THE TOOL STEEL AISI D2

ABSTRACT

Cryogenic treatments have been shown to be an important part of the heat treatment of tool steels, with a considerable improvement in the wear resistance attributed to it. This work aims to contribute to the knowledge of the cryogenic treatments effects in the abrasive wear resistance in an AISI D2 tool steel. Samples of this material had been conventionally treated (quench + temper) and had been treated adding a cryogenic stage (quench + stress relief + cryogenic treatment + temper). The samples were submitted to pin-on-wheel abrasive wear tests to evaluate the wear resistance performance. The stress relief treatment had been shown to be the main variable in the heat treatment cycle, hiding the cryogenic treatment effect.

Key-words: cryogenic treatment, abrasive wear, tool steel, stress relief

EFEITO DO ALÍVIO DE TENSÕES NA ESTABILIZAÇÃO DA
AUSTENITA ANTES DO TRATAMENTO CRIOGENICO EM
UM AÇO AISI D2¹

Paula Fernanda da Silva²
Ramon Valls Martin³
Rafael Agnelli Mesquita⁴
Celso Antonio Barbosa⁵
Fernando José Gomes Landgraf⁶
Hélio Goldenstein⁷

Resumo

O tratamento criogênico vem sendo apresentado como um tratamento capaz de aumentar a resistência ao desgaste e a tenacidade em aços ferramenta. Industrialmente há a necessidade de se fazer uma etapa de alívio de tensões prévia ao tratamento criogênico para evitar que se faça com geometrias complexas, onde o custo da usinagem muitas vezes sobressai ao custo do material, trinquem anteriores indicaram um efeito de estabilização da austenita retida com a inserção desta etapa. Visando elucidar o efeito da etapa de alívio de tensões sobre a fração volumétrica de austenita retida, amostras de um aço AISI D2 foram submetidas a tratamentos térmicos a -78°C (gelo seco) e -196°C (nitrogênio líquido) por 2 h e 24 h. Foram determinadas as frações volumétricas de austenita retida utilizando-se o método de saturação magnética. Verificou-se que não há transformação da austenita retida em martensita nos tratamentos subzero quando submetidos previamente a alívio de tensões.

Palavras-chave: Tratamento criogênico; Austenita retida; Aço ferramenta; Saturação magnética.

STRESS RELIEF EFFECT IN THE AUSTENITE STABILIZATION PRIOR TO THE
CRYOGENIC TREATMENT OF AN AISI D2 STEEL

Abstract

The cryogenic treatment has been showed as a treatment able to improve the wear resistance and tenacity in tool steels. However, industrially there is a necessity to make a stress relief step previously to the cryogenic treatment to avoid that dies with complex geometries - where the cost to grind is bigger than the price of the material - crack due to thermal gradients during the thermal treatment. Nevertheless, previous work ouppointed a retained austenite stabilization effect with the add of this step. Looking for elucidate the stress relief step effect under the volumetric fraction of retained austenite, samples of an AISI D2 were submitted to thermal treatments at -78°C (dry ice) and -196°C (liquid nitrogen) for 2 and 24 hours. The volumetric fraction of retained austenite was measured by the magnetic saturation method. It was verified that there is no retained austenite transformation in martensite in the subzero treatments when they were submitted previous to the stress relief treatment.

Key words: Cryogenic treatment; Retained austenite; Tool steel; magnetic saturation.

- 1 Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.
- 2 Mestre em Engenharia Metalúrgica, membro da ABM, Doutoranda em Eng. Metalúrgica pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, e-mail: pslivaz2@gmail.com
- 3 Doutor, Pesquisador do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, e-mail:ramon@iut.br
- 4 Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, membro da ABM, Pesquisador da Villares Metais S. A., e-mail: rafael.mesquita@villares.com.br
- 5 Doutor, membro da ABM, Professor Doutor do Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, e-mail: t.landgraf@usp.br
- 6 Engenheiro Metalurgista, membro da ABM, Gerente de Tecnologia da Villares Metais S. A., e-mail: celso.barbosa@villares.com.br.
- 7 Doutor, membro da ABM, Professor Titular do Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, e-mail: hgoldens@usp.br

1 INTRODUÇÃO

O tratamento criogênico vem sendo apresentado como um tratamento capaz de aumentar a resistência ao desgaste e a tenacidade em aços ferramenta. No entanto, os micromecanismos propostos para explicar os fenômenos que ocorrem com a microestrutura durante a permanência a temperatura criogênica e no aquecimento subsequente (podendo ou não ser o revenimento) não estão claramente estabelecidos. Os principais mecanismos propostos são os seguintes: i) transformação da austenita retida em martensita;¹⁻³⁾ ii) decomposição e condicionamento da martensita;³⁻⁵⁾ iii) precipitação^(3,5) ou aumento da fração volumétrica^(4,6) de carbonetos η (eta).

Dentre os trabalhos que apresentam hipóteses para os mecanismos de transformações de fases que ocorrem devido a inserção do tratamento criogênico no ciclo de tratamento térmico, o mais citado é o de Meng et al.⁽⁵⁾ Neste trabalho⁽⁵⁾ amostras de AISI D2 são austenizadas em duas temperaturas diferentes, submetidas a envelhecimento e então tratadas a -50 e -180°C. Segundo eles, a etapa de envelhecimento, realizada a 60°C, tem a função de evitar trincas. Além de ensaios de desgaste e observação em microscopia eletrônica de transmissão, eles realizaram análises de difração de Raios-X para verificarem a quantidade de austenita retida. Esta análise foi feita previamente ao tratamento de revenimento. Verificaram que houve uma transformação considerável (de 36% na amostra temperada para 14% após tratamento a -50°C e 10% após tratamento a -180°C) da austenita retida em martensita. No entanto, não houve transformação completa da austenita retida em martensita.

A etapa de alívio de tensões (envelhecimento) é importante no procedimento industrial para evitar que matrizes com geometrias complexas, onde o custo da usinagem muitas vezes sobressai ao custo do material, trinquem devido a gradientes térmicos durante o tratamento térmico. No entanto, trabalhos anteriores indicaram um efeito de estabilização da austenita retida com a inserção desta etapa.⁽⁷⁾ Foram atribuídas a esta estabilização da austenita (devido ao alívio de tensões a 130°C) a falta de resultados significativos em trabalhos anteriores, nos quais foram estudados o efeito do tratamento criogênico sobre a curva de revenimento⁽⁸⁾ e o desempenho frente ao desgaste abrasivo.⁽⁹⁾

A temperatura do alívio de tensões corresponde a temperatura do primeiro estágio do revenimento. Speich⁽¹⁰⁾ em 1969, realizou trabalhos experimentais estudando o revenimento de martensita de baixo carbono e concluiu que no primeiro estágio do revenimento ocorre a precipitação de carbonetos ϵ . Segundo ele, isto ocorre devido a super saturação em carbono nas discordâncias que têm baixa energia. O carbono ocupará então posições intersticiais de energia mais alta que o carboneto ϵ , para diminuir a energia ocorrerá a precipitação de carbonetos ϵ .

Hirotsu e Nagakura,⁽¹¹⁾ no entanto, apresentam o carboneto η -Fe₃C como o fruto do primeiro estágio do revenimento em martensitas com alto carbono. No procedimento experimental utilizado por eles,⁽¹¹⁾ no entanto, as amostras são

resfriadas em nitrogênio líquido antes do revenimento a 120 °C, primeiro estágio do revenimento. Desta forma, nenhuma das três teorias apresentadas (Meng et al.,⁽⁵⁾ Speich⁽¹⁰⁾ e Hirotsu e Nagakura⁽¹¹⁾) está refutada, sendo necessário estudos mais aprofundados.

Kurdjumov e Maksimova apud Cech e Hollomon⁽¹²⁾ apresentaram trabalhos experimentais com aço manganês, aço alto carbono e liga Fe-Ni-Mn nos quais a martensita era formada isotermicamente em uma determinada faixa de temperaturas. Eles verificaram que em alguns casos a formação da martensita podia ser suprimida pelo resfriamento rápido até a temperatura do nitrogênio líquido. A partir de observações microestruturais da martensita formada isotermicamente, eles concluíram que este fenômeno é controlado por nucleação e não por crescimento.

Para validar os resultados de Kurdjumov e Maksimova, Cech e Hollomon fizeram experimentos que resultaram em curvas de tempo-temperatura-transformação para a martensita, conforme apresentado na Figura 1.⁽¹²⁾

Figura 1 – Curva TTT para a formação de martensita em uma liga Fe-Ni-Mn.⁽¹²⁾

Eles⁽¹²⁾ concluíram que, para a liga Fe-Ni-Mn por eles estudada:

- a formação isotérmica da martensita ocorre na faixa de temperaturas entre -79°C e -196°C. A taxa de formação aumenta com a diminuição da temperatura até -128°C e diminui com o resfriamento para temperaturas mais baixas;
 - a formação de martensita pode ser suprimida completamente para esta liga com temperatura rápida abaixo da temperatura ambiente;
 - uma estabilização parcial da austenita pode ocorrer com o envelhecimento a temperatura ambiente, tanto antes do tratamento subzero como após alguma transformação isotérmica; e
 - a transformação isotérmica ocorre devido ao atraso na formação de núcleos de martensita seguido pelo crescimento rápido até o tamanho completo das ripas de martensita.
- Cohen apud Roberts et al.⁽¹³⁾ também mostrou que quanto maior o tempo de permanência a 60 °C, maior a porcentagem de austenita retida a não se transformar

em martensita em temperaturas subzero, conforme a Figura 2. Segundo este gráfico, uma amostra com 10% de austenita retida, mantida por 50 horas a 60 °C, quando submetida a -150 °C por outras 50 horas transformará apenas cerca de 2% da austenita retida em martensita.

Figura 2 – Atraso na transformação martensítica em função do tempo de permanência a 60 °C.⁽¹³⁾

Este trabalho teve como objetivo verificar o efeito das temperaturas subzero e do tempo de permanência a estas temperaturas para eliminar a austenita retida presente no aço AISI D2 após a têmpera em óleo e após a têmpera em óleo + alívio de tensões. Com base nos dados apresentados na revisão bibliográfica foram escolhidas duas temperaturas para o tratamento subzero e dois tempos de permanência nestas temperaturas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de um aço ferramenta AISI D2 para trabalho a frio (composição química nominal na Tabela 1) lingotado convencionalmente e laminado até bitola de 52 mm.

Tabela 1- Composição química nominal de um aço AISI D2 em %peso, Fe-balanco

C	Mn	Si	Cr	V	Mo
1,4 – 1,6	0,2 – 0,4	0,1 – 0,4	11 – 13	0,2 – 1,0	0,7 – 1,20

Foram usados corpos-de-prova cilíndricos para ensaio de saturação magnética com diâmetro de 13,5 mm e altura de 20 mm. Todos os corpos-de-prova foram retirados do meio-raio da mesma barra.

Os tratamentos térmicos, apresentados na Tabela 2, foram realizados no Centro de Pesquisas da Villares Metais S. A. A austenitização foi realizada em forno poço sob vácuo e as amostras foram temperadas em óleo. O tratamento térmico de revenimento e o de alívio de tensões foram realizados em forno mufla. O resfriamento até a temperatura do gelo seco (-78 °C) foi feito por imersão em caixa de isopor com gelo seco e até a temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C) foi realizada por imersão em garrafa térmica com nitrogênio líquido.

Este trabalho utilizou o método de saturação magnética para determinação da fração volumétrica de austenita retida. Este método foi validado para este mesmo material em trabalho anterior.⁽⁷⁾

O ensaio de saturação magnética consistiu em submeter a amostra a um campo magnético de 1000kA/m e determinar a máxima saturação magnética (J_{máx} em Tesla). Os ensaios foram realizados em equipamento disponível no IPT (Figura 3).

Tabela 2 - Identificação das amostras

Amostra	Tratamento térmico
0	Recozida
1	1.040°C/40min
2	1.040°C/40min + 560°C/2h x2
3	1.040°C/40min + 130°C/90min
4	1.040°C/40min + N ₂ líquido/2h
5	1.040°C/40min + 130°C/90min + N ₂ líquido/2h
6	1.040°C/40min + N ₂ líquido/24h
7	1.040°C/40min + 130°C/90min + N ₂ líquido/24h
8	1.040°C/40min + Gelo Seco/2h
9	1.040°C/40min + 130°C/90min + Gelo Seco/2h
10	1.040°C/40min + Gelo Seco/24h
11	1.040°C/40min + 130°C/90min + Gelo Seco/24h

Figura 3 - (a) Vista geral do equipamento Hystergraf IS-300 utilizado para determinar a saturação magnética das amostras. (b) Detalhe do local onde a amostra é colocada.

A amostra recozida foi utilizada como padrão, sendo considerada com 0% de austenita retida. As demais frações volumétricas de austenita retida foram obtidas a partir deste padrão, conforme a equação abaixo:

$$\gamma_R = \frac{J_{m\acute{a}x_{Rec}} - J_{m\acute{a}x_n}}{J_{m\acute{a}x_{Rec}}} . 100$$

onde: J_{máx_{Rec}} é a máxima saturação magnética da amostra recozida (padrão) e J_{máx_n} é a máxima saturação magnética da amostra analisada.

As amostras foram submetidas a medições de dureza Rockwell C em durômetro disponível no Centro de Pesquisas da Villares Metais S.A.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4 apresenta a curva de saturação magnética obtida para a amostra recozida, todas as amostras apresentaram curvas semelhantes. O valor utilizado para o cálculo da fração volumétrica de austenita retida é o valor da saturação magnética.

Figura 4 – Curva de saturação magnética obtida para a amostra recozida.

A Tabela 3 apresenta os valores de máxima saturação magnética para as amostras identificadas na Tabela 2, bem como os respectivos valores de fração volumétrica de austenita retida calculados conforme a equação apresentada no item anterior, além dos valores de dureza Rockwell C e respectivos desvios padrão. Verifica-se que as amostras 4, 6, 8 e 10 (sem a etapa de alívio de tensões) apresentaram valores de dureza de pelo menos 1,5HRC superior às amostras 5, 6, 7 e 8 (com a etapa de alívio de tensões), respectivamente.

Tabela 3 - Resultados de saturação magnética e porcentagem de austenita retida obtida pelo método de saturação magnética e de dureza Rockwell C com respectivo desvio padrão

Amostra	J _{máx} (T)	% γ _R (Sat. Magn.)	Dureza (HRC)
0	1,603	0	--
1	1,319	17,7	63,6 ± 0,24
2	1,589	0,4	52,5 ± 0,18
3	1,306	18,2	63,2 ± 0,09
4	1,47	8,6	64,7 ± 0,15
5	1,32	17,2	62,8 ± 0,14
6	1,459	8,8	64,3 ± 0,13
7	1,308	17,8	62,8 ± 0,06
8	1,5	7,0	64,9 ± 0,05
9	1,308	17,4	62,5 ± 0,1
10	1,495	6,6	64,8 ± 0,18
11	1,32	17,3	63,2 ± 0,13

A Figura 5 apresenta os resultados de fração volumétrica de austenita retida para todas as amostras, exceto para a amostra recozida – considerada com 0% de austenita retida. Nota-se que a amostra 2, temperada e revenida apresenta fração volumétrica de austenita retida muito baixa, tendo sido praticamente toda a austenita transformada em martensita. A amostra 3, temperada e com alívio de tensões,

apresenta um valor de fração volumétrica acima de todas as demais amostras, inclusive que da amostra 1 – somente temperada. Este pode ser simplesmente um erro de medida. No entanto, em trabalho anterior,⁽⁷⁾ verificou-se, sistematicamente, uma tendência a aumentar o valor da saturação magnética para as amostras com alívio de tensões.

O aumento no valor da saturação magnética máxima para a amostra 3, poderia ser atribuído a precipitação de carboneto ϵ ou carboneto η , que precipitam no primeiro estágio de revenimento^(8,10,11) – a temperatura de 130°C corresponde a este estágio. Estes carbonetos são fases não-magnéticas da mesma forma que a austenita. Portanto, a presença destes carbonetos diminuiria a saturação magnética da mesma forma que uma maior fração volumétrica de austenita. Uma outra explicação, a reversão da reação martensítica acima de uma temperatura A_s , foi observada apenas em aços isentos de intersticiais como os maraging.

Figura 5 – Fração volumétrica de austenita retida determinada pelo método de saturação magnética para os diferentes tratamentos térmicos.

Na Figura 5 observa-se também que a fração volumétrica de austenita retida é menor nas amostras tratadas sem a etapa de alívio de tensões, isto é mostrado com mais detalhe na Figura 6. Na Figura 6 fica nítido também que há uma diminuição na fração volumétrica de austenita retida nas amostras tratadas em gelo seco quando comparadas com as amostras tratadas em nitrogênio líquido. Este resultado pode ser somente um artefato, sendo a diminuição do valor da saturação magnética atribuído a precipitação de carbonetos, ou pode estar ocorrendo um fenômeno como o apresentado na revisão bibliográfica⁽¹²⁾, no qual há uma temperatura ótima para transformação da austenita em martensita abaixo da qual a taxa de transformação diminui.

Desta forma, este trabalho indica a necessidade de uma caracterização microestrutural aprofundada (com MEV e TEM) para verificar a presença de possíveis carbonetos precipitados no alívio de tensões e no aquecimento após o tratamento subzero, bem como microscopia ótica para elucidar a presença de austenita retida.

Figura 6 - Comparação das frações volumétricas de austenita retida nas amostras com ou sem a etapa de alívio de tensões entre a tempera em óleo e o tratamento sub-zero (em nitrogênio líquido (N2 liq) ou gelo seco (GS) por duas ou vinte e quatro horas).

4 CONCLUSÕES

A inserção da etapa de alívio de tensões no ciclo de tratamento térmico do aço AISI D2 age como estabilizador da austenita. Assim, as amostras que foram submetidas a tratamento subzero sem a etapa anterior de alívio de tensões transformaram parte da austenita retida em martensita, enquanto nas amostras com alívio de tensões a austenita retida não foi transformada.

A dureza das amostras sem o tratamento prévio de alívio de tensões (com menor fração volumétrica de austenita retida) foi superior, em pelo menos 1,5 HRC, quando comparadas com o mesmo ciclo sem a inserção do alívio de tensões.

Há diferenças nos resultados de saturação magnética neste trabalho que foram atribuídas à maior fração volumétrica de austenita retida. No entanto, há indicações de que estes valores podem estar sendo influenciados pela precipitação de carbonetos durante a etapa de alívio de tensões e o aquecimento após o tratamento subzero.

Agradecimentos

À CAPES e à Villares Metals S.A. pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 BARRON, R.F. Cryogenic treatment of metals to improve wear resistance. Cryogenics, p. 409-413, 1982.
- 2 MOORE, K. e COLLINS, D.N. Cryogenic treatment of three heat-treated tool steels. Key Engineering Materials, v. 86 - 87, p. 4754, 1993.
- 3 MENG, F.K., TAGASHIRA, K. e SOHMA, H. Wear resistance and microstructure of cryogenic treated Fe-14Cr-1C bearing steel. Scripta Metallurgica et Materialia, v. 31, n. 7, p. 865-868, 1994.
- 4 YUN, D., XIAOPING, L. e HONGSHEN, X. Deep cryogenic treatment of high speed steel and its mechanism. Heat treatment of metals, v. 3, p. 55 - 59, 1998.

- 5 MENG, F.K. et al. Role of eta carbide precipitations in the wear resistance improvements of Fe-12Cr-Mo-V-1.4C tool steel by cryogenic treatment. *ISIJ International*, v. 34, n.2, p. 205-210, 1994.
- 6 HUANG, J.Y., et al. Microstructure of cryogenic treated M2 tool steel. *Materials Science & Engineering A*, v. A339, p. 241-244, 2003.
- 7 SILVA, P.F. da; MARTIN, R.V.; MESQUITA, R.A.; LANDGRAF, F.; BARBOSA, C.A., GOLDENSTEIN, H. Determinação da tração volumétrica de austenita retida por meio de ensaio de saturação magnética de um aço AISI D2 tratado criogenicamente. In: Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico, 2008 – Águas de Lindóia – SP.
- 8 SILVA, P.F. da; MESQUITA, R.A.; GOLDENSTEIN, H.; BARBOSA, C.A. Efeito do tratamento criogênico na curva de revenimento do aço ferramenta AISI D2. In: Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes, 6., 2008 – São Paulo – SP. São Paulo: ABM, 2008. p. 125-134.
- 9 SILVA, P.F. da; MESQUITA, R.A.; COHEN, R.; BARBOSA, C.A.; GOLDENSTEIN, H. Efeito do tratamento criogênico na resistência ao desgaste do aço ferramenta AISI D2. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 18., 2008, Porto de Galinhas – RE. São Paulo: Metallum, 2008. p. 6403 – 6412.
- 10 SPEICH, G.R. Tempering of low-carbon martensite. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 245, p. 2553-2564, 1969.
- 11 HIROTSU, Y.; NAGAKURA, S. Crystal structure and morphology of the carbide precipitated from martensitic high carbon steel during the first stage of tempering. *Acta Metallurgica*, v. 20, p. 645-655, 1972.
- 12 CECH, R.E.; HOLLOMON, J.H. Rate of formation of isothermal martensite in Fe-Ni-Mn alloy. *Journal of Metals*, v. may, p. 685-689, 1953.
- 13 ROBERTS, G., KRAUSS, G., KENNEDY, R. *Tool Steels*. ASM International, 5th ed.

11th International Conference
on Advanced Materials

Rio de Janeiro Brazil
September 20 - 25

Effect of Stress Relief on the Amount of Retained Austenite After Cryogenic Treatment and on the Wear Resistance of a Tool Steel

P. F. S. Farina^{(1)*}, R. A. Mesquita⁽²⁾, C. A. Barbosa⁽²⁾ and H. Goldenstein⁽¹⁾

(1) Laboratório de Transformações de Fases, Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais, EPUSP, e-mail: pfsilva2@gmail.com

(2) Villares Metals S. A.

* Corresponding author.

Abstract – The practice of tempering for stress relief before cryogenic thermal treatment in an AISI D2 tool steel has been shown to stabilize the retained austenite, nullifying the effect of cryogenic treatment. The practice simultaneously enhances the wear resistance of the steel after complete thermal cycling (quench + stress relief + cryogenic treatment + double temper).

Cryogenic treatment has been shown to have a large effect on the properties of heat treated steels, especially tool steels. Nevertheless, due to the complexity of some parts it is necessary to do a prior stress relief heat treatment to avoid cracks and catastrophic failures. In previous work [1] it was verified that the stress relief treatment stabilizes the austenite even when the sample is submerged in liquid nitrogen. The literature [2] suggests that there is a C-curve kinetic behavior for the austenite to martensite transformation at temperatures lower than Ms.

In order to confirm those previous work results[1] and test the hypothesis of a C-curve behavior, samples from an AISI D2 tool steel bar were austenitized at 1040°C for 40 minutes and then quenched in oil. Half of the samples were submitted to a stress relief treatment at 130°C for 90 minutes in order to enable comparison between samples with and without stress relief. Afterwards, some samples were submitted to a deep cryogenic treatment (DCT - immersion in liquid nitrogen) and others to a shallow cryogenic treatment (SCT - immersion in dry ice), for 2 and 24 hours.

After cryogenic treatment the volumetric fraction of retained austenite was determined using a magnetic saturation test, which was validated in a previous work [1]. This test consists of introducing the samples into a magnetic field (Hystergraf IS-300) of 1000kA/m and determining the maximum magnetic saturation. After that, the values obtained are compared to the value characteristic of an annealed sample, which is considered to have zero percent retained austenite.

Figure 1 shows that all the samples submitted to stress relief before the cryogenic treatment have the same volumetric fraction of austenite as the samples just quenched. These results confirm that the prior stress relief stabilizes the austenite, and even with a DCT for 24h no austenite is transformed into martensite. In addition it shows that the samples without stress relief submitted to SCT have less retained austenite than the ones submitted to DCT, and the amount of austenite diminishes with increasing time at SCT temperatures suggesting that the martensitic transformation show indeed a C-curve kinetic behavior.

The samples were double tempered and submitted to a wear test (described in detail in reference [3]). Figure 2 shows that, for this particular wear test, samples submitted to a stress relief heat treatment before cryogenic cooling showed a better behavior than the ones without this treatment.

SHT – Standard Heat Treating; DCT – Deep Cryogenic Treatment; SCT – Shallow Cryogenic Treatment.

Figure 1 – Percentage of retained austenite with and without stress relief previous to the cryogenic treatment.

Figure 2 – Wear rate of the samples with and without stress relief previous to the cryogenic treatment.

References

- [1] P. F. da Silva, R. V. Martin, R. A. Mesquita, F. Landgraf, C. A. Barbosa, H. Goldenstein. Determinação da fração volumétrica de austenita retida por meio de ensaio de saturação magnética de um aço AISI D2 tratado criogenicamente. TTT 2008, Águas de Lindóia - SP, Out 2008.
- [2] J-C Zhao and M. R. Notis. Materials Science and Engineering, R15 (1995), p. 135-208.
- [3] P. F. da Silva, R. A. Mesquita, R. Cohen, C. A. Barbosa, H. Goldenstein. Efeito do tratamento criogênico na resistência ao desgaste do aço ferramenta AISI D2. CBECIMAT 2008, Porto de Galinhas – PE, Nov. 2008.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF AN AISI D2 TOOL STEEL SUBMITTED TO CRYOGENIC TREATMENT¹

Paula Fernanda da Silva Farina²
 Celso Antonio Barbosa³
 Helió Goldenstein⁴

Abstract

Recent literature has shown several papers dealing with cryogenics treatments of tool steels. Most of them see an improvement in wear resistance supposedly due to microstructural modifications that occurs at cryogenics temperatures. Cryogenic treatments are supposed to modify the way secondary carbides precipitate, obtaining a finer and more homogeneous distribution. The present work discusses what is understood by secondary carbides and the modifications that occurs with micrometric (from the austenite-carbide field) and nanometric (from the temper of martensite) secondary carbides. No difference was found between the micrometric carbides with and without cryogenic treatment, while some indications were found that the nanometric carbides are refined and more homogeneously distributed after cryogenic treatment. The samples were analyzed by Scanning Electron Microscopy.

Keywords: Cryogenic treatment; Temper carbides; Secondary carbides.

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE UM AÇO FERRAMENTA AISI D2 SUBMETIDO A TRATAMENTO CRIOGÊNICO

Resumo

A literatura recente tem apresentado diversos artigos sobre tratamento criogênico de aços ferramenta. A maioria deles apresenta melhoras na resistência ao desgaste, supostamente devido a modificações microestruturais que ocorrem em temperaturas criogênicas. Supõe-se que o tratamento criogênico modifica a forma de precipitação dos carbonetos secundários, obtendo uma distribuição mais fina e mais homogênea. O presente trabalho discute o que é entendido por carbonetos secundários e as modificações que ocorrem nos carbonetos secundários micrométricos (vindos do campo austenita-carboneto) e nanométricos (vindos da martensita revenida). Não foi encontrada nenhuma diferença nos carbonetos micrométricos com ou sem tratamento criogênico. No entanto, há indicações de que os carbonetos nanométricos são refinados e mais homogeneamente distribuídos após o tratamento criogênico. As amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Palavras-chave: Tratamento criogênico; Carbonetos de revenido; Carbonetos secundários.

- ¹ Technical contribution to the 18th IFHTSE Congress - International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering, 2010 July 26-30th, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.
- ² PhD Student at Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - Brazil.
- ³ Technology and R&D Manager at Villares Metais - Brazil.
- ⁴ Professor at Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - Brazil.

5417

1 INTRODUCTION

Cryogenic treatment has been shown to cause a large effect on the properties of heat treated steels, especially tool steels. However, the mechanisms proposed to explain the phenomena that occur during the holding time at cryogenic temperatures and in the following heating (up to room temperature or above) are not clear yet.

The main mechanisms proposed in the literature are: i) transformation of retained austenite in martensite,^[1-3] ii) decomposition and conditioning of martensite,^[4-6] iii) precipitation of eta (η) carbides^[3,4] or an increase in its volumetric fraction.^[4,6]

The sequence of solidification of an AISI D2 tool steel begins with the austenite formation followed by the eutectic reaction: $L \rightarrow \gamma + M_7C_3$, which characterizes the steel as hypoeutectic (in this work it will be utilized the carbides nomenclature presented by Boccalini and Goldenstein,^[7] where primary carbides are the carbides precipitated directly from the liquid and eutectic carbides are the carbides precipitated from an eutectic reaction) with the presence of M_7C_3 eutectic carbide cells in the as cast microstructure. The subsequent hot deformation of the ingots breaks down the eutectic carbide structure with intensity proportional to the degree of deformation.^[8] When forging has been sufficient to break this cellular structure, coarse elongated eutectic carbides are distributed along the deformation direction. A finer distribution of spheroidized carbides precipitates in the solid state within the original grain matrix during cooling and also during the annealing treatment. Upset forging in these steels tends to partially eliminate the banded carbide structure and results in a more homogeneous distribution of the hard constituents.^[9]

The initial microstructure for heat treatment usually is the annealed condition, with the matrix composed of ferrite containing globular carbides. During austenitization in the gamma + carbide field the secondary carbides precipitated during the cooling of the ingot and during annealing are partially dissolved, while simultaneously undergoing spheroidization and coarsening due to Ostwald ripening. All those phenomena occur before the cryogenic treatment.

The only opportunity for carbide precipitation after cryogenic treatment is during the tempering treatment. During tempering there is also carbide precipitation, but carbides precipitated during temper treatments are fine, abundant and uniformly distributed, with sizes between 30 and 70 nm.^[10] Such secondary temper carbides precipitate preferentially along the laths of the martensite and are often coherent with the matrix, with well-established orientation relationships.^[11] This work will focus in the temper treatments done after cryogenic treatment and at low temperatures (210°C).

According to Speich,^[12] in medium carbon alloys, the temperature of 210°C can include the three first stages of tempering, that are: i) carbon segregation + precipitation of epsilon carbide; ii) decomposition of retained austenite; and iii) precipitation of a rod shaped cementite carbide. Hirotsu and Nagakura,^[13] in a study with a martensitic high carbon steel, showed that the carbide precipitated at the first stage of tempering can be the eta carbide. According to then, the structure is similar but different from the hexagonal epsilon-carbide, as the eta carbide has a plate-like shape with thickness of 30-50 Å and precipitates periodically along dislocations, with an interval of about 100 Å. Similarly, Meng et al.,^[5] proposed that the cryogenic treatment improves the preferential precipitation of fine eta-carbide instead of epsilon carbides, with the following mechanisms: "iron or substitution atoms expand and contract, and carbon atoms shift slightly due to lattice deformation as a result of cryogenic treatment".

5418

Recently, Das et al.,^[14] published papers using AISI D2 tool steel, were they found an increase on the population density and on the size of the "secondary" carbide particles with cryogenic treatment followed by tempering at 210°C, and they associate to it an improvement in the wear resistance.^[15] However, the so called secondary carbides in their work are in the range of 0.1-1 µm, which is the size of carbides present in the gamma+carbide field, at the austenitizing temperature; there is no possibility that those alloy carbides (M₇C₃) could dissolve or precipitate at cryogenic temperatures or even at low temperature tempering, as substitutional diffusion would be needed. A possible explanation could be that the microstructural changes described by them are an observation artefact, since their initial microstructure has an intrinsically heterogeneous carbide distribution. Their micrographs show that the eutectic carbide structure (ledeburitic) left over from the solidification is still visible; the rounded secondary carbides are probably precipitated in the solid state during the cooling of the ingot, and spheroidized during austenitization in the gamma + carbide field. From the microstructures they present we can infer that the reduction during hot forging of the bars were not enough to distribute evenly the eutectic carbides and consequently to remove the composition heterogeneities arising from the solidification process. Although they mention in the articles the presence of such primary carbides (here called eutectic carbides), they state that this is not a problem as all the samples have the same eutectic carbides volume fraction and they do not change during the heat treatment.^[14]

In face of such unexpected results, the aim of the present work is to reproduce Das et al.^[14] heat treatments, using as initial material D2 steel bars with more homogeneous distribution of carbides. In order to do that, the volume fraction of micrometric carbides before and after the cryogenic + tempering treatment was measured. Also the micro/nanostructure of the carbides precipitated at tempering was thoroughly characterized utilizing Scanning Electron Microscope.

2 MATERIALS AND METHODS

The experiments were carried out with samples of a VD2 cold work tool steel, conventionally ingot casted and hot rolled to the diameter of one inch with degree of deformation around 90 times. The steel was produced at Villares Metals S.A. (Sumaré – Brazil) and the chemical composition is presented on Table 1.

Table 1. Chemical composition of a VD2 tool steel, weight %, Fe – balance

C	Mn	Si	Cr	V	Mo
1.51	0.36	0.35	11.9	0.78	0.73

Samples from the VD2 tool steel bar (cut from mid radius of the bar) were submitted to different thermal treatment cycles, following the cycle done by Das et al.^[14] The samples were austenitized at 1020°C for 40 minutes and then quenched in oil to room temperature. One of them was tempered (210°C/2h x2) just after the oil quench. The other three had an intermediate cryogenic treatment between quench and temper. The cryogenics treatments were: i) -196°C/36 h; ii) -125°C/10min; iii) -75°C/10 min. The choice of 10 minutes instead of 5 like Das et al.^[14] is due to the absence of control on the cooling rate of our apparatus, and the need to guarantee time enough to homogenise the temperature at the part. The samples were identified as shown in Table 2.

Table 2. Identification of the samples with respective cycle of heat treatment

Sample	Thermal Cycle
C1	1020°C/40min (oil) + 210°C/2h (x2)
C3	1020°C/40min (oil) + (-196°C/36h) + 210°C/2h (x2)
C8	1020°C/40min (oil) + (-125°C/36h) + 210°C/2h (x2)
C9	1020°C/40min (oil) + (-75°C/36h) + 210°C/2h (x2)

For the measurement of the volumetric fraction of carbides, the samples were conventionally prepared: they were ground with SIC sand paper and polished until 0.5 µm Alumina. Chemical etching was done with Vilella reagent. The samples were analyzed by SEM; For quantitative analysis of the carbide volume fractions and distribution of sizes BSE-SEM images of unetched samples were used, with 2000x magnification. For each sample 3 micrograph images were analyzed using Image J software. The process of analysis with Image J software, described in Figure 1 was: (a) from the original image file, (b) the image file were converted to binary color and the fraction of carbide measured by the corresponding area. Different sizes of carbides were separated and analyzed individually (Figure 1c to 1f). With these results for the three images for each sample, the histogram of size distribution and the volumetric fraction of carbides were obtained.

Figure 1. Sequence used for determining volumetric fraction of carbides with the software ImageJ. (a) original microstructure – SEM; (b) binary image; (c) mask showing the carbides size bigger than 5µm; (d) mask showing the carbides sizes: between 1-5µm; (e) mask showing the carbides sizes between 0.1-1µm; (f) mask showing the carbides/noise (maybe just an artifact) lower than 0.1µm.

For the metallographic characterization of the types of carbides, the samples were etched with Vilella for 10 seconds, and analyzed by SEM with the utilization of image of secondary electrons (SE).

3 RESULTS

Figure 2 presents the microstructure of the samples analyzed by SEM with SE image; it is possible to see eutectic and secondary carbides. The samples utilized for the measurement of volumetric fraction carbides was with lower magnification to

Figure 3. Volumetric fraction of the different sizes of carbides from samples C1, C3, C6, C9 and C10. Bar error for a 95% confidence interval.

Figure 4 shows the microstructures of the samples after tempering (C10, C3, C6, C9). It is possible to note the presence of nanometric carbides in addition to the micrometric carbides. Sample C10, without the cryogenic treatment, was the only one with the presence of retained austenite (visible at SEM) after the temper, showing that the cryogenic treatment was efficient to eliminate the austenite.

Figure 4. Microstructure of specimen C3, C6, C9 and C10, showing: (C10) retained austenite; (C10, C3, C6 and C9) the eutectic and nanometric temper carbides. Etching: Villela/10s, SEM-SE.

5422

avoid the artefacts due to the distribution of the eutectic carbides, as higher is the magnification, more heterogeneities from big particles are taken. The choice for the samples without etching for the volumetric fractions was due to the effects that the etching could cause to the results: i) higher volumetric fractions due to the bigger apparent area of carbides; and ii) lower volumetric fraction, especially from the small carbides, if they are pulled out with the etching.

Figure 2. Microstructure of specimen C3, C6, C9 and C10. Not etched. SEM-BSE.

Figure 3 presents the volumetric fraction of carbides, divided by range of sizes: i) larger than 5 µm; ii) between 1 and 5 µm; iii) between 1 and 0.1 µm; and iv) lower than 0.1 µm. The last one (lower than 0.1 µm) is not a totally reliable value, because it is possible that the presence of background noise affects the results. From those results it is clear that there is no difference between cryogenic treated and plain samples with regard to volume fraction of carbides, both eutectic and secondary, within the range of size verified. The big error bar found for the eutectic carbides (bigger than 5µm) is due to the magnification utilized, which was focused in the smaller carbides. No efforts were done to measure the eutectic carbides with an appropriate magnification or utilizing a larger number of fields. For the other sizes of carbides, there are no differences between samples that underwent different thermal cycles. It is clear then that the evaluated carbides are not precipitated after the cryogenic treatment or during/after tempering because all the volumetric fractions are the same as for the sample C1 that is "as quenched".

5421

Figure 5 presents in detail the micro/nanostructures of the sample C6. It is possible to see clearly the nanocarbitides precipitated during the tempering, delineating the laths of former martensite and the secondary carbides.

Figure 6 presents in detail the micro/nanostructures of the sample C10, without cryogenic treatment. It is possible to see the retained austenite, the secondary carbides, the nanocarbitides precipitated during the tempering and the retained austenite (blocky structures).

Figure 5. Detail from the microstructure of the sample C6, showing the nanometric temper carbides, delineating the former martensitic structure. Etching: Villela/10s. SEM-SE.

5423

Figure 6. Detail from the microstructure of the sample C10, showing the retained austenite (blocky), the eutectic carbides and nanometric temper carbides, delineating the former martensitic structure. Etching: Villela/10s. SEM-SE.

From Figures 5 and 6 could be said that the cryogenic treatment cause a difference in distribution of the secondary temper carbides, however, this difference could not be quantified: the secondary temper carbides seems to be longer in Figure 6, indicating a refining of the nanostructure in the cryogenic treated samples.

4 DISCUSSION

The cryogenic treatments at -75°C , -125°C and -196°C were effective to transform the retained austenite to martensite as could be seen by SEM-SE image (Figures 4, 5 and 6). However, in the present work, the retained austenite was not measured, so it is not possible to state that there is no retained austenite remaining in the microstructure of the cryogenic treated samples.

The present work showed that for the micrometric secondary carbides, precipitated from the austenite + carbides field, there is no difference in the volumetric fraction or in the size with the insertion of a stage of cryogenic treatment in the thermal cycle. This is in deeply disagreement with Das et al.^[14] they assert that the sub-zero treatments refine such carbides, increasing their amount and leading to a more uniform distribution in the microstructure.

The apparent increase in the population and refinement of the nanocarbitides precipitated from tempering is in good agreement with the work of Meng et al.^[6] and Dong et al.^[4] Dong et al.^[4] stated that the ultrafine carbides precipitated out in the cryogenic treatment grow larger during subsequent tempering, but are apparently

5424

smaller in size and more evenly distributed than the ones found after conventional heat treatment.

The bigger population of temper carbides in the cryogenic treated samples could be related to the fact that there is no retained austenite in such samples. The sample without cryogenic treatment has retained austenite between the laths of martensite – that can not be seen by SEM – and, it was found retained austenite in blocks along the microstructure of the sample. The austenite is able to retain more carbon in solution than the martensite, in this way, limiting the volume of carbides that can be formed during tempering.

5 SUMMARY

The cryogenic treatment does not change the volume fraction or distribution of the secondary carbides that are micron sized and precipitate directly from the austenite.

The cryogenic treatment showed to be effective in the reduction of retained austenite.

There is an apparent increase in the population and a refinement of the nanometer-size carbides (temper carbides) when a cryogenic stage is introduced in the thermal cycle.

There is confusion in the literature concerning the types of carbides that can be possibly modified by the introduction of a cryogenic treatment between quench and temper: only nanometer size, metastable temper carbides can be possibly modified by the cryogenic treatment.

Acknowledgements

This research was supported by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Research and Development Center of Villares Metals S.A.

REFERENCES

- 1 BARRON, R.F. Cryogenic treatment of metals to improve wear resistance. *Cryogenics*, p. 409-413, 1982.
- 2 MOORE, K. e COLLINS, D.N. Cryogenic treatment of three heat-treated tool steels. *Key Engineering Materials*, v. 86-87, p. 4754, 1993.
- 3 MENG, F.K., TAGASHIRA, K. e SOHMA, H. Wear resistance and microstructure of cryogenic treated Fe-1.4Cr-1C bearing steel. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 31, n.7, p. 865-868, 1994.
- 4 DONG, Y., LIN, X., Xiao, H.. Deep cryogenic treatment of high speed steel and its mechanism. *Heat treatment of metals*, v. 3, p. 35-39, 1998.
- 5 MENG, F.K., et al. Role of eta carbide precipitations in the wear resistance improvements of Fe-12Cr-Mo-V-1.4C tool steel by cryogenic treatment. *ISIJ International*, v. 34, n.2, p. 205-210, 1994.
- 6 HUANG, J.Y., et al. Microstructure of cryogenic treated M2 tool steel. *Materials Science & Engineering A*, v. A339, p. 241-244, 2003.
- 7 BOCALLINI, M., GOLDENSTEIN, H. Solidification of high speed steels. *International Materials Reviews*, v. 46, n. 2, p. 92-115.

- 8 MENDANHA, A., GOLDENSTEIN, H., PINEDO, C.E. Influence of the start microstructure and heat treatment on the toughness of the cold work tool steel AISI D2. In: *7th International Tooling Conference*, Torino - Italia, 2 – 5 May de 2006, v. 1, p. 813-820.

- 9 ROBERTS, G., KRAUSS, G., KENNEDY, R. Tool Steels. ASM International, 5th ed.
- 10 ZHANG, Z., DELAGNES, D., BERNHART, G. Microstructure evolution of hot work tool steels during tempering and definition of a kinetic law based on hardness measurements. *Materials Science and Engineering A*, v. 380, p. 222-230, 2004.
- 11 DURAND-CHARRE, M. Microstructure of Steels and Cast Irons. Springer, 2004.
- 12 SPEICH, G.R. Tempering of low-carbon martensite. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 245, p. 2553-2564, 1969.
- 13 HIROTSU, Y., NAGAKURA, S. Crystal structure and morphology of the carbide precipitated from martensitic high carbon steel during the first stage of tempering. *Acta Metallurgica*, v. 20, p. 645-655, 1972.
- 14 DAS, D., DUTTA, A.K., RAY, K.K. Sub-zero treatments of AISI D2 steel: Part I. Microstructure and Hardness. *Materials Science and Engineering A*, v. 527, p. 2182-2193, 2010.
- 15 DAS, D., DUTTA, A.K., RAY, K.K. Sub-zero treatments of AISI D2 steel: Part I. Microstructure and Hardness. *Materials Science and Engineering A*, v. 527, p. 2194-2206, 2010.

Microstructural Evolution of AISI D2 Tool Steel During Aging

FARINA, Paula F.S.^{1,a}, FARINA, Alexandre B.^{1,4,b}, CAPO, Julio^{2,c},
PADOVESE, Linilson R.^{3,d}, BARBOSA, Celso A.^{4,e}, GOLDENSTEIN, Hélio^{1,f}

¹Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Brazil

²Metallurgical and Materials Department

³Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Oriente – Cuba

⁴Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Brazil

⁵Mechanical Department

⁶Villares Metals S. A. – Brazil

^apfsilva2@gmail.com, ^balexandre.farina@villaresmetals.com.br, ^ccapo@ontario.ca, ^dlpadove@usp.br, ^ecelso.barbosa@villaresmetals.com.br, ^fgoldens@usp.br

Keywords: tool steel, aging, Barkhausen Noise

Abstract

The effects of low temperature isothermal treatments on a quenched AISI D2 tool steel was studied using Barkhausen Noise, X-ray diffraction, dilatometry and optical and electronic microscopy. The specimens were austenitized at 1040°C and quenched in oil. The isothermal treatments involved immersion in hot oil baths at 80° or 130°C for 0.1, 0.6, 1, 3, 10 and 30 hours, except for the dilatometry, in which the specimens were submitted to a single thermal cycle for 30 hours. These thermal treatments are industrially known as “stress relief treatments”, and are used to prevent cracks and catastrophic failures during cryogenic treatments. The comparison of global and local (microscopy) measurements allows the discussion of the phenomena involved in the aging process.

Introduction

This paper is part of a broader research project, dealing with the effects of cryogenic treatments on the properties of tool work tool steels. Cryogenic treatments after quenching to room temperature has been shown to have a large positive effect on the properties of heat treated steels, especially tool steels. In industrial practice, due to the complexity of some parts, it is sometimes necessary to submit the parts to a stress relief heat treatment prior to cryogenic treatment to avoid cracks and catastrophic failures.

The microstructure modifications and the mechanisms proposed to explain the beneficial effects of holding tool steels for some time at cryogenic temperatures and subsequently heating it up to room temperature or above are not clear yet. The main phenomena proposed are: i) transformation of retained austenite in martensite [1, 2, 3]; ii) decomposition and conditioning of martensite [3, 4, 5]; iii) precipitation of eta (η) carbides [3, 5] or an increase in its volumetric fraction [4, 6].

When stress relief heat treatments are incorporated into the thermal treatment sequence the interpretation of the results becomes more complex: in a previous work [7] it was verified that the stress relief treatment stabilizes the austenite even when the specimen was cooled to the liquid helium temperature; **Figures 1 and 2** present these results.

Figure 1 shows the retained austenite in an AISI D2 tool steel as measured by magnetic saturation. These specimens were austenitized at three different temperatures (1010, 1040 and 1100°C) for 40 min, quenched in oil (to room temperature), “stress relief” treated at 130°C for 1.5 h and cryogenic treated in a cryostat with controlled cooling and heating rate of 2.5°C/min. It can be seen that, in general, the austenite did not transform to martensite at cryogenic temperatures.

Furthermore, the amount of retained austenite actually seems to increase slightly after the cryogenic treatment on the specimens that suffered the stress relief treatment. This apparent increase could be just an artefact of the magnetic saturation method used to measure the fraction of austenite or could be due to experimental errors.

Figure 1 – Retained austenite measured by Magnetic Saturation in specimens quenched + aged + cryogenic treated, AISI D2.

Figure 2 – Retained austenite measured by Magnetic Saturation in specimens quenched + aged + cryogenic treated, AISI D2.

In order to understand the involved phenomena with the results in **Figure 1**, another series of experiments were run, with the results shown in **Figure 2**. Specimens of AISI D2 were austenitized at 1010°C, 1040°C and 1100°C for 40 min and quenched in oil. In **Figure 2** half of the specimens were stress relief heat treated at 130°C for 1.5 h and immersed in liquid nitrogen for 2 h, while half of the specimens were immersed in liquid nitrogen for 2 h just after the quench in oil. It can be seen that in the specimens that were stress relieved (30°C/1.5 h) the austenite is stabilized and less austenite is transformed into martensite by the cryogenic treatment.

Heat treatments with and without stress relief and with two different cryogenic temperatures for 2 and 24 hours were carried out in a previous work [8], in order to confirm the results above [7] and test the hypothesis of a C-curve behavior for martensitic transformation [9].

The introduction of a stress relief in the thermal treatment cycle of a AISI D2 tool steel, despite being necessary to avoid cracks and catastrophic failures in industrial parts with complex geometries before submitting them to cryogenic treatments, stabilizes the retained austenite, nullifying the effect of cryogenic treatment (if one considers only the austenite to martensite transformation), as **Figure 3**.

Figure 3 - Retained austenite measured by Magnetic Saturation in specimens of AISI D2 quenched + aged + cryogenic treated and quenched + cryogenic treated. SHT – Standard Heat Treatment (austenitized at 1040°C/40 min and quenched in oil); DCT – Deep Cryogenic Treated (liquid nitrogen; -196°C); SCT – Shallow Cryogenic Treated (dry ice; -80°C).

Explanations for the effects of stabilization with isothermal holding, are complex. According to Nishiyama [10] the stabilization is related to the pinning of defects and dislocations at the interface between transformed and untransformed regions by the formation of Cottrell atmospheres, either decreasing the number of nucleation sites or poisoning of existing pre-nuclei or embryo.

According to Honeycombe [11], the formation of martensite plates leads to accommodating plastic deformation in the surrounding matrix, which can result in high concentrations of dislocations in the austenite. The interaction of some of these dislocations with the glissile dislocations in the martensite plate boundary will then cause it to be no longer mobile, so that the plate cannot grow further. Any phenomena which help to encourage this process will achieve stabilization, as resting at an intermediate temperature which gives time for plastic relaxation, i.e., the movement of dislocations as well as the locking of interfacial dislocations by carbon atoms forming Cottrell atmospheres.

Since the higher the austenitization temperature, the lower is the M_s , there is less martensite at room temperature and consequently less plastic deformation in the austenite, explaining the lower rate of stabilization for specimens austenitized at 1100°C.

This work aims to verify the phase transformations involved during the heat treatment of aging (stress relief). Aging of a quenched AISI D2 tool steel during isothermal treatments is studied using Barkhausen Noise, X-ray diffraction, dilatometry and optical and electronic microscopy.

Materials and Methods

The experiments were carried out with samples of a VD2 (AISI D2) cold work tool steel, conventionally ingot casted and hot rolled to the diameter of one inch with degree of deformation around 90 times. The steel was produced at Villares Metals S.A. (Sumaré – Brazil) and the chemical composition is presented on Table 1.

Table 1. Chemical composition of a VD2 tool steel, weight %, Fe – balance

C	Mn	Si	Cr	V	Mo
1.51	0.36	0.32	11.9	0.78	0.73

Specimens from the VD2 tool steel bar (always from the bar mid radius) were submitted to different thermal treatment cycles as presented in Figure 4. Specimens were austenitized at 1040°C in a vacuum furnace (10⁻⁴ mm Hg and Ti as O₂ gathering) for 40 minutes and then quenched in oil to room temperature. The heat treatment consisted of immersion in hot oil baths at 80°C or 130°C for 0.1, 0.6, 1, 3, 10 and 30 hours. Such treatments were carried in a pre-heated oil bath. For the dilatometry tests the specimens were submitted to three different thermal cycle to verify the effect of time of exposure to aging temperature and the effect of aging in the microstructure of the specimens cryogenic produced.

Figure 4 – Thermal Cycle and respective times of Barkhausen Magnetic Noise and X-Ray Diffraction measurements.

The specimens treated isothermally were submitted to Magnetic Barkhausen Noise (MBN) measurements, and X-Ray diffraction.

Barkhausen Noise measurements used a sinusoidal magnetic wave excitation of 10 Hz, and a magnetic field of $\pm 1.2 \times 10^4$ A/m. A pickup coil, placed perpendicular to the specimen, detected the MBN signal and the signal output was amplified and band pass filtered (1–100 kHz). The applied sampling frequency was 200 kHz. A National Instruments USB-6251 card was used for measuring the Barkhausen noise and special software was developed for processing and storing the time signal of MBN. In this work, the MBN response is always the root mean square (RMS) value of the noise and is referred as RMS voltage.

X-Ray measurements were done in a Shimadzu 6000 equipment with CoK α radiation. The measurements were taken between 30°<2 θ <130° with step of 0.02°. The refinement of the experimental X-ray patterns were done by Rietveld refinements using TOPAS Academic software together with the structure cards for carbides, martensite and M₇C₃ carbide. Due to its very low content (less than 1%) the presence of carbides was not analysed in these patterns.

The thermal cycle for dilatometry tests consisted of heating up the specimen until 1040°C (3°C/s) and held for 10 minutes, quench to room temperature and held at room temperature; ii) heated and held at 80°C; and iii) heated and held at 130°C – the hold time was 30 hours.

Results and Discussion

Figure 5 shows the three dilatometric curves with respective microstructures at the end of each cycle. It was not possible to detect any difference related to dimensional variation during the isothermal treatment. There is a small variation in the etching response between the specimens. The three specimens were mounted together and so underwent exactly the same polishing and etching procedure (Vilella/10s). It is possible to note that the first one (austenitized and held at room temperature) has a more homogeneous and superficial etching. The second one (held at 80°C/30h) is less etched than the third one (held at 130°C/30h).

Figure 5 – Curves of dilatometry and respective microstructures showing the presence of secondary carbides, martensite (the etched phase) and austenite (not etched). SEM – Vilella/10s.

Figure 6 – Evolution of Barkhausen Noise in function of dwell time at aging temperature. VD2 austenitized at 1040°C/40 min and quenched in oil. Q – in the as quenched condition.

Figure 7 - Evolution of martensite c/a parameter in function of dwell time at aging temperature. VD2 austenitized at 1040°C/40 min and quenched in oil. Q – in the as quenched condition.

Figure 6 shows the evolution of Magnetic Barkhausen Noise (MBN) with the holding time at aging temperature. The specimen held at room temperature did not show any change in the measured MBN, so it is not separate presented, but its value is the as quenched value (Q – in the Figure 6). The specimen that was held at 80°C showed a continuous and small drop at the beginning followed by an increase after 3 hours and finalized with the value next to the quench condition. In this work it will be considered as a constant value, as indicated by the dashed line. The specimens aged at 80°C and until 1 h at 130°C showed basically the same value of MBN. The specimen aged at 130°C showed a drop at 36 minutes that could be related to the drop in the specimens aged at 80°C. After one hour at 130°C the specimens showed an increase in the MBN measured. The dashed line shows the tendency of the curves increasing.

Figure 7 shows the parameter c/a of the martensite determined by X-Ray measurements. The specimen aged at room temperature had only one measurement, it is shown in the **Figure 7** as the quenched condition (Q). For the specimens aged at 80°C and until 1 hour at 130°C the martensite c/a parameter was basically constant and after 1 hour at 130°C it showed a decrease.

Comparing **Figures 6** and **7**, it can be seen a good correlation between the MBN and the martensite c/a parameter, for the loss of tetragonality of the martensite. This results show that a loss in the martensite tetragonality occurs during aging, with the BCT (body centered tetragonal) approaching to a FCC (body centered cubic) structure. This effect correlates with the BMN measurements. The loss of tetragonality of martensite is probably related to carbide precipitation and/or partition of carbon away from the martensite into the retained austenite, impoverishing the martensite in C. These results can also be compared to the microstructures shown in **Figure 5**; Villela et al. [11] is known to work better on a ferrite with lower carbon content, so if there is less carbon in solid solution, it explains why the sample aged 30h at 130°C is more deeply etched.

According to Kleber et al. [12] the ferrite presents a higher Barkhausen Noise Amplitude (BN) while the martensite shows lower amplitude, which is in good agreement with the present results. As martensite loose gradually its tetragonality, its lattice parameter become closer to the ferrite BCC lattice parameter.

The retained austenite stabilization effects due to the stress relief (aging) before cryogenic thermal treatments, described on previous work, can thus be explained by partition of carbon away from the martensite lattice, as shown by the loss of tetragonality. The carbon from the martensite migrates to defects at the interface between martensite and austenite and into the austenite lattice, disturbing the nucleation of new martensite plates as well as the growth of preexisting martensite plates. Aging at those temperatures, as reviewed by Taylor and Cohen [13], involves many other phenomena, such as clustering and precipitation, which are probably happening simultaneously.

Partition of the excess carbon from the martensite to the retained austenite is the basis for Quench & Partition, a new heat treatment route that has been proposed recently by Speers et al. [14]

Summary

The Magnetic Barkhausen Noise method showed to be a very useful method to detect changes in the lattice parameters of martensite. But, it still needs some calibration.

The changes in the MBN can be also due to the relaxation of martensite, since MBN is sensitive to dislocations.

During aging at 80°C it was not identified changes with the methodology utilized.

A gradual loss of martensite tetragonality when aged at 130°C was identified by X-Ray Diffraction and was directly correlated to the increase in MBN. With smaller tetragonality the martensite approaches the BCC ferrite lattice and the MBN diminishes.

The austenite stabilization that occurs during aging in tool steels, which do not allow austenite to martensite transformation in cryogenic treatments, in face of the loss of martensite tetragonality measured might be due to the martensite migration to defects at the interface between martensite and austenite and into the austenite lattice, disturbing the nucleation of new martensite plates as well as the growth of preexisting martensite plates.

Acknowledgements

This research was supported by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and Villares Metals S.A. The authors also acknowledge Prof. Marcos Campos from UFF for the use of X-Ray Diffractometer.

References

- [1] BARRON, R.F. Cryogenics, p. 409-416, 1982.
- [2] MOORE, K. e COLLINS, D.N. Key Engineering Materials, v. 86 - 87, p. 4754, 1993.
- [3] MENG, F.K.; TAGASHIRA, K. e SOHMA, H. Scripta Metallurgica et Materialia, v. 31, n. 7, p. 865-868, 1994.
- [4] YUN, D.; XIAOPING, L. e HONGSHEN, X. Heat treatment of metals, v. 3, p. 55 - 59, 1998.
- [5] MENG, F.K. et al. ISIJ International, v. 34, n.2, p. 205-210, 1994.
- [6] HUANG, J.Y. et al. Materials Science & Engineering A, v. A339, p. 241-244, 2003.
- [7] SILVA, P.F. da; MARTIN, R.V.; MESQUITA, R.A.; LANDGRAF, F.; BARBOSA, C.A. GOLDENSTEIN, R. In: Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico, 2008 - Águas de Lindóia - SP.
- [8] FARMA, P.P.S.; MESQUITA, R.A.; BARBOSA, C.A.; GOLDENSTEIN, H. In: 11th International Conference on Advanced Materials, 2009 - Rio de Janeiro - RJ.
- [9] GECH, R.E.; HOLLIMON, J.H. Journal of Metals, v. may, p. 685-689, 1953.
- [10] NISHYAMA, Z. Martensite Transformation, 1971. Academic Press, Inc.
- [11] BHADRESHIA, H.K.D.K.; HONEYCOMBE, R.W.K. Steels - Microstructure and Properties, 3rd ed., 2006. Elsevier.
- [12] KLEBER, X.; HUG-AMALRIC, A.; MERLIN, J. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 39A, p. 1308 - 1318, 2008.
- [13] TAYLOR, K.A.; COHEN, M. Progress in Materials Science, v. 36, p. 225-272, 1992.
- [14] CLARKE, A.J. et al. Acta Materialia, v. 56, p. 16-22, 2008.

REFERÊNCIAS

1. ROBERTS, G. A.; CARY, A. R. **Tool Steels**. 4a. ed. [S.I.]: American Society for Metals, 1980.
2. BOCCALINI, M.; GOLDENSTEIN, H. Solidification of high speed steels. **International Materials Reviews**, v. 46, n.2, 2001.
3. MENDANHA, A.; GOLDENSTEIN, H.; PINEDO, C. E. **Influence o the start microstructure and heat treatment on the toughness of the cold work tool steel AISI D2**. 7th International Tooling Conference. Torino- Itália: [s.n.]. 2-5 de Maio de 2006. p. 813-820.
4. BHADESHIA, H. K. D. K.; HONEYCOMBE, R. W. K. **Steels – Microstructure and Properties**. 3a. ed. [S.I.]: Elsevier, 2006.
5. BRANCO, J. R. T.; KRAUSS, G. Heat treatment and microstructure of tool steels for molds and dies. In: KRAUSS, G.; NORDBERG, H. **Tool Materials for Molds and Dies - Applications and Performance**. Colorado: CSM Press, 1987.
6. MENG, F. et al. Role of eta carbide precipitations in the wear resistance improvements of Fe-12Cr-Mo-V-1.4C tool steel by cryogenic treatment. **ISIJ International**, v. 34, n.2, p. 205-210, 1994.
7. OPPENKOWSKI, A.; WEBER, S.; THEISEN, W. Evaluation of factors influencing deep cryogenic treatment that affect the properties of tool steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210, p. 1949 - 1955, 2010.
8. BARRON, R. F. Cryogenic treatment of metals to improve wear resistance. **Cryogenics**, p. 409-413, Agosto 1982.
9. MOORE, K.; COLLINS, D. N. Cryogenic treatment of three heat-treated tool steels. **Key Engineering Materials**, v. 86-87, p. 47-54, 1993.
10. MENG, F.; TAGASHIRA, K.; SOHMA, H. Wear resistance and microstructure of cryogenic treated Fe-1.4Cr-1C bearing steel. **Scripta Metallurgica e Materialia**, v. 31, n.7, p. 865-868, 1994.
11. YUN, D.; XIAOPING, L.; HONGSHEN, X. Deep cryogenic treatment of high speed steel and its mechanism. **Heat treatment of metals**, v. 3, p. 55-59, 1998.
12. HUANG, J. Y. et al. Microstructure of cryogenic treated M2 tool steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 339, p. p. 241-244, 2003.
13. LARROUSSE ilustrado da língua portuguesa. 1a. ed. São Paulo: Larrousse do Brasil, 2004.

14. COLLINS, D. N. Cryogenic treatment of tool steels. **Advanced Materials & Processes**, v. 12, p. H23-H29, 1998.
15. RHYIM, Y.-M. et al. Effect of deep cryogenic treatment on carbide precipitation and mechanical properties of tool steel. **Solid State Phenomena**, v. 118, p. 9-14, 2006.
16. BENSELY, A. et al. Enhancing the wear resistance of case carburized steel (En 353) by cryogenic treatment. **Cryogenics**, v. 45, p. 747-754, 2006.
17. PELLIZARI, M.; MOLINARI, A. **Deep Cryogenic Treatment of Cold Work Tool Steel**. 6th International Tooling Conference. Karlstad - Suécia: [s.n.]. 2002. p. p. 657-669.
18. YUGANDHAR, T.; KRISHNAN, P. K. **Cryogenic Treatment and it's effect on tool steel**. 6th International Tooling Conference. Karlstad, Suécia: [s.n.]. 10-13 Setembro, 2002. p. 671-684.
19. GOBBI, S. J. et al. **Efeito do tratamento criogênico profundo no desgaste microabrasivo do aço AISI D2**. 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto de Galinhas - PE - Brasil: [s.n.]. 2008. p. 6711-6722.
20. COLLINS, D. N.; DORMER, J. Deep cryogenic treatment of a D2 cold-work tool steel. **Heat Treatment of Metals**, v. 3, p. 71-74, 1997.
21. SARTORI, C. H.; YOSHIDA, S.; FAGUNDES, M. G. **Efeitos do tratamento criogênico na tenacidade à fratura dos aços AISI M2, AISI D2 e aço para trabalho a frio com 8% de Cr**. 61º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro: ABM - São Paulo. 2006. p. 3532-3539.
22. DAS, S.; DUTTA, A. K.; RAY, K. K. Effect of deep cryogenic treatment on the carbide precipitation and tribological properties behavior of D2 steel. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 22, p. 474-480, 2007.
23. WIERSZYLLOWSKI, I.; NIEMCZYK, W. The influence of deep cryogenic treatment on precipitation phenomena during tempering and ageing. **Defect and Diffusion Forum**, v. 283-286, p. 65-73, 2009.
24. DAS, D.; DUTTA, A. K.; RAY, K. K. On the refinement of carbide precipitates by cryotreatment in AISI D2 steel. **Phylosophical Magazine**, v. 89, p. p. 55-76, 2010.
25. DAS, D.; DUTTA, A. K.; RAY, K. K. Sub-zero treatments of AISI D2 steel: Part I - Microstructure and Hardness. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, p. 2182-2193, 2010.

26. UNTERWEISER, P. M.; BOYER, H. E.; KUBBS, J. (Eds.). **Heat treater's guide standard practices and procedures for steel**. [S.l.]: Metals Park, Ohio American Society for Metals, 1982.
27. SILVA, P. F. et al. **Efeito do tratamento criogênico na curva de revenimento do aço ferramenta AISI D2**. 6º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes. São Paulo - SP: ABM. 20 a 22 de agosto de 2008. p. 125-134.
28. MENDANHA, A. **Estudo da resistência à fratura do aço ferramenta para trabalho a frio AISI D2**. 2004. 151p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
29. MOHAN LAL, D.; RENGANARAYANAN, S.; KALANIDH, A. Cryogenic treatment to augment wear resistance of tool and die steels. **Cryogenics**, v. 41, p. 149-155, 2001.
30. KAMODY, D. J. Using deep cryogenics to advantage. **Advanced Materials and Processes**, v. 10, p. 215-218, 1998.
31. KAMODY, D. J. Cryogenic Process Update. **Advanced Materials and Processes**, v. 6, p. h67-h69, 1999.
32. ZHANG, Z.; DELAGNES, D.; BERNHART, G. Microstructure evolution of hot work tool steels during tempering and definition of a kinetic law based on hardness measurements. **Materials Science and Engineering A**, v. 380, p. 222-230, 2004.
33. DURAND-CHARRE, M. **Microstructure of Steels and Cast Irons**. [S.l.]: Springer, 2004.
34. NISHIYAMA, Z. **Martensitic Transformation**. [S.l.]: Academic Press, Inc., 1971.
35. CECH, R. E.; HOLLOMON, J. H. Rate of formation of isothermal martensite in Fe-Ni-Mn alloy. **Journal of Metals**, v. may, p. 685-689, 1953.
36. TAYLOR, K. A.; COHEN, M. Aging of ferrous martensite. **Progress in Materials Science**, v. 36, p. 225-272, 1992.
37. PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, A. M. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 3a edição. ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.
38. SILVA, P. F. et al. **Determinação da fração volumétrica de austenita retida por meio de ensaio de saturação magnética de um aço AISI D2 tratado criogenicamente**. Apresentado na IV Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico. Águas de Lindóia - SP: [s.n.]. 25 a 28 de abril de 2008.

39. SILVA, P. F. et al. **Efeito do alívio de tensões na estabilização da austenita antes do tratamento criogênico em um aço AISI D2.** 64º Congresso Anual da ABM. Belo Horizonte, MG: ABM. 13 a 17 de julho de 2009.
40. FARINA, P. F. S. et al. **Effect of stress relief on the amount of retained austenite after cryogenic treatment and on the wear resistance of a tool steel.** 11th International Conference on Advanced Materials. Rio de Janeiro: [s.n.]. 2009.
41. ROBERTS, G.; KRAUSS, G.; KENNEDY, R. **Tool Steels.** 5th ed. ed. [S.l.]: ASM International.
42. FARINA, P. F. S. et al. **Microstructural Evolution of AISI D2 Tool Steel During Aging.** Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials (PTM). Avignon - França: [s.n.]. 6 a 11 de junho - 2010.
43. SPEER, J. et al. Carbon partitioning into austenite after martensite transformation. **Acta Materialia**, v. 51, p. 2611-2622, 2003.
44. DE MOOR, E. et al. **Dilatometric study of the quench and partitioning process.** The 3rd International Conference on Advanced Structural Steels. Gyeongju, Korea: [s.n.]. August 22-24, 2006.
45. SPEICH, G. R.; LESLIE, W. C. Tempering of Steel. **Metallurgical Transactions**, v. 3, p. 1043-1054, 1972.
46. HIROTSU, Y.; NAGAKURA, S. Crystal structure and morphology of the carbide precipitated from martensitic high carbon steel during the first stage of tempering. **Acta Metallurgica**, v. 20, p. 645-655, 1972.
47. SPEICH, G. R. Tempering of low-carbon martensite. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 245, p. 2553-2564, 1969.
48. THOMSON, R. C.; MILLER, M. K. Carbide precipitation in martensite during the early stages of tempering Cr- and Mo-containing low alloy steels. **Acta Materialia**, v. 46, p. 2203-2213, n. 6 1998.
49. HAYAKAWA, M.; TANIGAMI, M.; OKA, M. Low temperature aging of the freshly formed martensite in an Fe-Ni-C alloy. **Metallurgical Transactions A**, v. 16A, p. p. 1745-1750, 1985.
50. PEREZ, M.; MASSARDIER, V.; KLEBER, X. Thermoelectric power applied to metallurgy: principle and recent applications. **International Journal of Materials Research**, v. 100, p. 1461-1466, out. 2009.
51. DONG, Y.; XIAOPING, L.; HONGSHEN, X. Deep cryogenic treatment of high-speed steel and its mechanisms. **Heat Treatment of Metals**, v. 3, p. 55-59, 1998.

52. SILVA, P. F. et al. **Efeito do alívio de tensões na estabilização da austenita antes do tratamento criogênico em um aço AISI D2.** 64º Congresso Anual da ABM. Belo Horizonte: ABM. 13 a 17 de julho de 2009.
53. RIDLEY, N.; STUART, H.; ZWELL, L. Lattice parameters of Fe-C austenites at room temperature. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 245, p. 1834-1836, agosto 1969.
54. FARINA, A. B. **Modelagem termodinâmica de tratamentos térmicos.** V Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico. Atibaia: [s.n.]. 25-28 de abril de 2010. Não publicado.
55. GORNI, A. G.; MEI, P. R. **Equivalência entre tempo e temperatura durante o envelhecimento de aços HSLA e ULCB.** 62º Congresso Anual da ABM. Vitória - ES: ABM. 23-27 de julho de 2007. p. 3273-3279.
56. CANALE, L. C. F. et al. A historical overview of steel tempering parameters. **Int.J. Microstructure and Materials Properties**, v. 3, p. 474-525, 2008.