UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Paulo

Instituto de Química de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

SANDRA DOS SANTOS VALES

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO NO AÇO AISI H13

São Carlos

2010

SANDRA DOS SANTOS VALES

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO NO AÇO AISI H13

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

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

Orientador: Profa. Dra. Lauralice de Campos Franceschini Canale.

São Carlos
2010

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

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Vales, Sandra dos Santos

V167e Estudo da influência do tratamento criogênico no aço
 AISI H13 / Sandra dos Santos Vales ; orientadora
 Lauralice de Campos Franceschini Canale. -- São Carlos,
 2011.

 Dissertação (Mestrado-Programa de Pós-Graduação
 Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais e
 Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
 Aplicação de Materiais) -- Escola de Engenharia de São
 Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de
 Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.

*Porque Dele, e por meio Dele e
para Ele são todas as coisas.*

Romanos 11:36 a

AGRADECIMENTOS

Ao Deus eterno, pois por Ele e para Ele são todas as coisas.

A meus pais, Sidney e Regina, meu alicerce. Obrigada por todo amor, carinho e dedicação.

As minhas irmãs, Simone, Raquel, Ruth e Sara e ao meu irmão Daniel, pelo amor, lealdade e ânimo nos dias difíceis.

Aos meus amigos, Eliseu Conceição, Lucas Cruvinel, Anderson Palmieri, Carolina Batista, Carolina Calca, Sandra Al-Asfour¹ e Cristiane Targon, por tornarem essa caminhada mais divertida.

Aos meus amigos, Ricardo Pereira, Danilo Borges, Renata Penha, Adriana Marques, Cristina Gatti, Adriana Pavinato, Gabriela Belinato, Priscila Menezes e Sirlene Valin pela ajuda na realização desse trabalho.

A Prof. Dra. Lauralice de Campos Franceschini Canale, pela oportunidade e orientação.

Ao Dr. George E. Totten e sua equipe na Portland State University e ao Sr. Xin Tony Yao pelo apoio nas microscopias eletrônicas de transmissão - TEM.

Ao Prof. Dr. Haroldo Cavalcanti Pinto pelo apoio nas microscopias eletrônicas de transmissão – TEM

A empresa Böhler UDDEHOLM pelo aço H13.

E a empresa ISOFLAMA, e em especial ao Msc Eng. João Carlos Vendramim pela realização do tratamento térmico e apoio financeiro.

Aos funcionários do departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística (SMM).

¹ In memoriam

Aos colegas do departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística (SMM).

A CNPq pelo apoio financeiro.

“SONHOS SÃO REAIS”

Provérbio Judaico

RESUMO

VALES, Sandra dos Santos. **Estudo da influência do tratamento criogênico no aço AISI H13**. 2010, 105 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Há alguns anos, diversos estudos da influência dos parâmetros do tratamento térmico vêm sendo desenvolvidos, para a obtenção de propriedades que permitam atingir os requisitos de trabalho e que gerem ferramentas de vida útil estendida. Nesse contexto, tem sido demonstrado que o tratamento criogênico não só provoca a transformação da austenita residual, trazendo melhorias no dimensional da ferramenta, mas também pode promover a precipitação de carbonetos finos, com ganho em tenacidade e propriedades de desgaste. Neste estudo são relatados os resultados obtidos de ensaios de dureza, desgaste, impacto Charpy e microscopia TEM, efetuado em amostras de aço H13. Os tratamentos térmicos foram realizados em forno a vácuo com resfriamento por nitrogênio sob 5 bar de pressão, sendo utilizados os seguintes parâmetros: austenitização 1040 °C, têmpera, e revenimento a 540°C. As amostras foram comparadas com a condição de base que passou por tratamento térmico convencional, as outras condições foram submetidas a um revenido alternado com o banho criogênico. Nas rotas criogênicas o tempo de encharque em nitrogênio líquido foi de 1, 24 e 48 horas. Uma análise desses resultados permitiu constatar que o tratamento criogênico melhora a resistência ao desgaste, e influencia levemente a dureza.

Palavras-chave: Tratamento térmico, Criogenia, Aço AISI H13, Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

VALES, Sandra dos Santos. **Study of the influence of cryogenic treatment in AISI H13 steels.** 2010, 105 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

A few years ago, several studies of the influence of parameters heat treatment have been developed to obtain properties that could meet the job requirements and managing tools for extended life. In this context, it has been demonstrated that the cryogenic treatment not only causes the transformation of austenite residual, bringing improvements in dimensional tool, but also can promote the precipitation of fine carbides, and an increase in toughness and wear properties. In this study there are the results of the test of hardness, two body abrasion wear, Charpy impact followed by microscopy TEM analyses were performed in samples from H13 steel. The heat treatments were performed in a vacuum furnace with cooling by nitrogen under pressure of 5 bar, and used the following parameters: austenitizing 1040°C, quenching, and tempering at 540°C. The aim was compared the H13 performance under of conventional heat treatment and cryogenic bath after quenching and before tempering. Soaking times in the cryogenic temperature were: 1, 24, and 48 hours. Analyses this results has shown the heat treatment increased the wear resistance, and slightly affects the hardness.

Key-words: Heat treatment, Cryogenics, AISI H13 steel, Mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Diagrama de equilíbrio Fe-C	27
Figura 2	Diagrama CCT para o aço AISI H13	28
Figura 3	Transformações possíveis envolvendo a decomposição da austenita	29
Figura 4	Transformação austenita – martensita	30
Figura 5	Temperatura de início de formação da martensita e sua morfologia em função do teor de carbono	31
Figura 6	Martensita em forma de ripas (a) microscopia óptica e b) microscopia TEM) e martensita em forma de placas ou agulhas (c) microscopia óptica e d) microscopia TEM) Martensita em forma de ripas e placas (agulhas)	32
Figura 7	Efeito da quantidade de carbono na dureza da martensita	33
Figura 8	Microscopia óptica AISI H13 (austenitização 1040 °C, revenido 560 °C x 2h	36
Figura 9	Influência da temperatura do revenido na dureza da martensita em diferentes aços	37
Figura 10	Diagrama de revenimento para o aço AISI H13 – variação da dureza com a temperatura de revenimento	38
Figura 11	Esquema de um forno a vácuo	43
Figura 12	Ciclo de tratamento térmico recomendado para um aço de trabalho a quente	44
Figura 13	Esquema do ciclo de resfriamento recomendado para a têmpera em forno à vácuo de um aço para trabalho a quente	45
Figura 14	Micrografia SEM- H13: têmpera e revenido em a), têmpera+ revenido + banho criogênico+ revenido em b)	48
Figura 15	Micrografia TEM- H13: têmpera em a), e têmpera + banho criogênico em b)	49
Figura 16	Micrografia TEM- H13: têmpera e duplo revenido em a), têmpera+banho criogênico+duplo revenido em b)	50
Figura 17	Micrografia da amostra com tratamento sub-zero(a), padrão de difração de elétrons (b), indexação do padrão de difração (c)	51
Figura 18	Micrografia da amostra com tratamento sub-zero(a), padrão de difração de elétrons (b), indexação do padrão de difração (c)	52
Figura 19	Curva de revenimento para um aço temperado e após o tratamento criogênico	53
Figura 20	Fornos a vácuo (ISOFLAMA)	58
Figura 21	Diversas rotas de tratamentos térmicos propostas no trabalho	60
Figura 22	Equipamento para medida de dureza na escala Rockwell C	61
Figura 23	Dimensões do corpo de prova segundo a norma ASTM E 23	62
Figura 24	Detalhe do martelo de impacto (círculo amarelo) e do ponto de contato entre o nariz do martelo e o corpo de prova (seta verde)	62
Figura 25	Ilustração dos corpos de prova para ensaio de abrasão	64
Figura 26	Equipamento de desgaste e balança	65
Figura 27	Diagrama do TEM nos modos de operação (a) imagem e (b) difração	67
Figura 28	Projeção de várias espécies microestruturais contidas em uma lamina fina	69

Figura 29	Tipos de figuras de difração: (a) região monocristalina; (b) região policristalina; (c) região amorfa	70
Figura 30	Difração de elétrons do Fe α indexada	70
Figura 31	Cobre policristalino deformado até 10% de alongamento em ensaio de tração, em duas temperaturas diferentes: a) 25 °C e b) 500 °C.	71
Figura 32	Micrografia obtida por TEM em uma fase CFC com baixa energia de empilhamento após 3% de alongamento em ensaio de tração, 25 °C	72
Figura 33	Micrografia obtida por TEM de uma dispersão de partículas de carbonetos secundários (Ti, Mo)C em um aço inoxidável austenítico	72
Figura 34	Microscópio eletrônico de transmissão	73
Figura 35	Microscopia óptica AISI H13: tratamento convencional (a), tratamento criogênico – Rota B	75
Figura 36	Micrografia MEV do aço H13 com tratamento criogênico com 24 horas	76
Figura 37	Micrografia rota G (Revenido 1hora + banho criogênico)	77
Figura 38	Micrografia rota G (Revenido 1hora + banho criogênico)	77
Figura 39	Micrografia rota G (Revenido 1hora + banho criogênico)	78
Figura 40	Padrão de difração de elétrons obtidos na amostra preparada segundo a rota G	78
Figura 41	Gráfico: Valores de Dureza HRC das 9 rotas tratadas termicamente	81
Figura 42	Gráfico: Valores de energia absorvida (kJ/m ²) das 9 rotas tratadas termicamente	83
Figura 43	Gráfico: Valores de K _{IC} calculados	85
Figura 44	Gráfico: Média dos valores de desgaste	86
Figura 45	Gráfico: Valores dos ensaios mecânicos: rotas E-F	87
Figura 46	Valores dos ensaios mecânicos, rotas: A-D	88
Figura 47	Valores dos ensaios mecânicos, rotas A, G-I	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação dos aços - American Iron and Steel Institute (AISI)	40
Tabela 2	Variação da Composição química em porcentagem de peso do Aço AISI H 13	41
Tabela 3	Composição Química em porcentagem de peso do Aço AISI H13 estudado	57
Tabela 4	Ciclos de Tratamento Térmico: definindo as rotas de A a I	59
Tabela 5	Espessura máxima transmissível a elétrons acelerados com uma tensão de 100kV para diversos elementos	68
Tabela 6	Efeito do aumento da tensão de aceleração na transmissibilidade de elétrons, tomando-se como base de comparação 100kV	68
Tabela 7	Valores de Dureza (HRC): Rotas (A-I), Revenido (R), banho Criogênico (C)	80
Tabela 8	Valores de energia absorvida em kJ/m ² para cada corpo de impacto	82
Tabela 9	Valores de KIC calculados	84
Tabela 10	Valores perda de massa %	85
Tabela 11	Classificação das rotas tratadas termicamente	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<i>AISI</i>	<i>American Iron and Steel Institute</i>
As	Arsênio
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
C	Carbono
CCC	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cristalina cúbica de face centrada
Cr	Cromo
Co	Cobalto
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
Fe	Ferro
Fe ₃ C	Cementita
HRC	Dureza Rockwell C
K _{IC}	Tenacidade a fratura em deformação plana
MC	carboneto, onde M são os metais presentes no aço
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
<i>m_i</i>	massa inicial
<i>m_o</i>	massa da amostra para o número de giros específico
NADCA	North American Die Casting Association
N ₂	Nitrogênio
Ni	Níquel
P	Fósforo
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
Sb	Antimônio
Sn	Estanho
Ti	Titânio
TTT	Tempo Temperatura Transformação
USP	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
V	Vanádio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	OBJETIVO	25
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1	Diagrama de equilíbrio ferro-carbono	27
3.1.1	Martensita	30
3.1.2	Austenita Retida	33
3.1.3	Martensita Revenida	34
3.1.4	Aços ferramenta para trabalho a quente	39
3.2	Tratamento térmico dos aços ferramenta	41
3.3	Tratamento Criogênico	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1	Determinação da Composição Química	57
4.2	Tratamento Térmico	57
4.3	Ensaio de Dureza	61
4.4	Ensaio de impacto Charpy	62
4.4.1	Correlação K_{IC}	63
4.5	Ensaio de Desgaste Abrasivo	63
4.6	Microscopia	65
4.6.1	Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura	65
4.6.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	66
4.6.2.1	Introdução à TEM	66
4.6.2.2	Análises realizadas - TEM	73
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1	Microscopia	75
5.2	Ensaio de Dureza	79
5.3	Ensaio de impacto Charpy	82
5.3.1	Correlação K_{IC}	84
5.4	Ensaio de Desgaste Abrasivo	85
6	CONCLUSÕES.	91
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
	REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

Os aços-ferramenta ocupam área de destaque em todos os tipos de indústria, representando uma importante fatia dos aços especiais. Entre eles os aços para trabalho a quente: Cr-Mo-V da série H são normalmente usados pela indústria em operações, como conformação, cisalhamento e forjamento de metais em temperaturas elevadas em moldes para fundição e extrusão a quente de alumínio entre outros. Como em todos os tipos de aço e, em particular nos aços ferramenta, seu desempenho e vida útil, estão atrelados aos processos de tratamento térmico aos quais foram submetidos, pois a microestrutura resultante desses processos será responsável pelas propriedades mecânicas e tribológicas exibidas nesses aços. Há alguns anos, diversos estudos da influência dos parâmetros do tratamento térmico vêm sendo desenvolvidos, para a obtenção de propriedades que permitam atingir os requisitos de trabalho e que gerem ferramentas de vida útil estendida (1).

A capacidade de melhorar o seu desempenho através de alterações adequadas do curso de tratamento convencionais é apresentada como perspectiva objetiva de reduzir significativamente o custo unitário dos produtos manufaturados. Nesse sentido, o tratamento criogênico é proposta como uma solução tecnológica válida (2).

O interesse pelas baixas temperaturas nos tratamentos térmicos de aços não é recente. Desde 1930 estudos mostram uma melhora nas propriedades dos aços submetidos à baixa temperatura. Hoje o tratamento criogênico é apresentado por muitos como uma solução para melhorar o desempenho de vida útil da ferramenta e até mesmo substituir alguns processos no ciclo de tratamento térmico convencional.

A partir de 1970 com o desenvolvimento da tecnologia de baixas temperaturas, iniciou-se o uso do tratamento criogênico com temperaturas da ordem de -196°C utilizando nitrogênio líquido, promovendo a precipitação de carbonetos finos, com ganho na resistência ao desgaste e a tenacidade dos aços. Esses benefícios são dependentes dos valores de baixa temperatura usados e também do tempo de permanência nessas temperaturas (3).

Entretanto não há uma concordância a respeito dos reais benefícios desse tratamento, atribuída a falta de pesquisas e uma melhor descrição do método utilizado. Esse debate tem sendo estendido por anos e muitos profissionais do ramo metalúrgico têm sérias restrições ao uso dos tratamentos sub-zero e criogênico, atribuídas a falta de conhecimento da tecnologia, bem como a ausência e procedimentos geralmente aceito para aplicá-lo (4, 5).

Espera-se que o presente trabalho venha a contribuir nessas discussões, trazendo subsídios adicionais para a análise dos benefícios da criogenia no tratamento térmico de aços para trabalho a quente.

2 OBJETIVO

OBJETIVO GERAL

O objetivo desse trabalho é estudar a influência do tratamento criogênico no aço trabalho a quente AISI H13, muito utilizado na indústria para a aplicação em moldes de extrusão e injeção de metais a quente, e conformação a quente em prensas e martelos.

Para a avaliação da eficácia do tratamento criogênico no aço AISI H13, os valores de dureza, tenacidade, resistência ao desgaste e microscopia TEM, foram comparados com os apresentados pelo aço AISI H13 tratado termicamente de forma convencional.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar se o tratamento criogênico antes ou depois do revenido tem a mesma influência nas propriedades obtidas.
- Analisar se o tempo de permanência na temperatura criogênica afeta as propriedades estudadas.
- Estudar se o tempo de espera antes do tratamento criogênico traz modificações nas propriedades medidas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Diagrama de equilíbrio Fe-C

O tratamento térmico é definido como operação ou conjuntos de operações realizados no estado sólido compreendendo o aquecimento, a permanência em determinadas temperaturas seguido de resfriamento, realizados com finalidade de conferir ao material determinadas características (6).

O diagrama de fases (Figura 1) é o alicerce sobre o qual todo o tratamento do aço é baseado. Este diagrama define a composição das regiões de temperatura em que as várias fases em aço estão estáveis, assim como os limites de equilíbrio entre os campos de fase (7).

Figura 1 - Diagrama de equilíbrio Fe-C (8)

Neste diagrama são consideradas duas regiões, uma até 2%C, que correspondem aos aços e outra acima desse valor, que compreendem os ferros fundidos. O diagrama de fases é uma forma de representar as relações mais estáveis entre as fases em um sistema de ligas, e fornece a base científica para o tratamento térmico de aço num resfriamento contínuo. Nos aços, há uma importante região denominada campo austenítico, onde, independente da %C do aço, a microestrutura é composta de austenita, apresentando uma estrutura cristalina cúbica de face centrada – CFC. Esta microestrutura uma vez resfriada, pode se transformar em outras, que dependendo da velocidade de resfriamento poderá produzir uma gama de propriedades mecânicas.

Entretanto o diagrama de equilíbrio é limitado, pois alguns dos tratamentos térmicos são especificamente intencionados à produção de estruturas fora do equilíbrio e que, portanto não podem ser previstas neste diagrama. Para o tratamento térmico dos aços é utilizado o Diagrama de Transformação por Resfriamento Contínuo (TRC/CCT), ilustrado na figura 2, sendo possível manter algum controle sobre a taxa de variação da temperatura, dependendo do meio que está sendo usado para o resfriamento.

Figura 2 - Diagrama CCT para o aço AISI H13 (9)

Alterações ocorrem dependendo dos elementos de liga presentes, sendo, portanto, função da composição química do aço (8). Neste diagrama regiões de ocorrência da bainita, martensita e perlita são especificadas.

A figura 3 ilustra um esquema de resfriamento da austenita e os possíveis microconstituintes em função da velocidade de resfriamento.

Figura 3 – Transformações possíveis envolvendo a decomposição da austenita (8)

A perlita consiste em camadas alternadas ou lamelas compostas pelas fases ferrita (α) e cementita (Fe_3C).

Similar a perlita, a bainita possui uma microestrutura formada pelas fases ferrita (α) e cementita (Fe_3C); dessa forma, processos de difusão ainda estão envolvidos. Dependendo da temperatura de transformação, a bainita forma-se como ripas ou placas, é composta por uma matriz de ferrita e por partículas alongadas de cementita. Distinguem-se dois tipos de bainita, a superior, formada em temperaturas maiores e a inferior, formadas em temperaturas próximas a de transformação martensítica. A bainita superior é formada por uma série de tiras finas e estreitas (ripas) de ferrita que se encontram separadas por partículas alongadas de cementita precipitadas entre as ripas. Já na bainita inferior, a fase ferrita existe na forma de

finas placas e a precipitação da cementita é mais fina, ocorrendo principalmente no seu interior, na forma de bastões ou lâminas muito finas.

As transformações perlítica e bainítica são concorrentes uma com a outra, e uma vez que uma dada fração de uma liga tenha se transformado em perlita ou em bainita, a transformação no outro microconstituente não será possível. Como pode ser observado na figura 3, as microestruturas formadas estão relacionadas com a taxa de resfriamento dos aços, e para resfriamentos rápidos, a transformação de austenita em martensita é esperada.

3.1.1 Martensita

O rápido resfriamento (têmpera) promove um rearranjo na estrutura atômica, formando o microconstituente martensita que confere ao aço endurecimento e aumento da resistência mecânica, mas também fragilidade. A martensita possui uma estrutura monofásica metaestável, resultante de uma transformação sem difusão da austenita, pois a taxa de resfriamento (têmpera) é rápida o suficiente para impedir a difusão do carbono. Essa instabilidade está associada com a energia de deformação que está relacionada com a sua estrutura repleta de discordâncias e maclas e também as interfaces que formam com a austenita (quando a austenita está presente).

Figura 4 - Transformação austenita – martensita (10)

A transformação martensítica não é bem compreendida, mas sabe-se que um grande número de átomos experimenta movimentos cooperativos existindo apenas um pequeno deslocamento de cada átomo em relação aos seus vizinhos. Isso ocorre de tal maneira que a austenita CFC transforma-se em uma martensita TCC, tetragonal de corpo centrado, conforme ilustrado na figura 4.

A transformação martensítica, ao contrário das transformações de fase envolvendo processos de difusão, não depende do tempo, mas apenas da temperatura. A temperatura onde se inicia a transformação martensítica é chamada de M_s (s = start), que reflete a força termodinâmica necessária para iniciar a transformação da austenita em martensita. A temperatura onde a transformação da austenita em martensita é completa é chamada M_f . (f = finish). Os teores de carbono e os a maioria dos elementos de liga reduzem o valor da temperatura M_s e M_f . A temperatura de transformação martensítica e a sua morfologia variam com a concentração de carbono no aço, como é possível observar na figura 5.

Figura 5 - Temperatura de início de formação da martensita e sua morfologia em função do teor de carbono (7)

A morfologia assume a aparência de ripas ou de agulhas (também conhecida como placas) em função da concentração de carbono (C). Para aços com 0,2-0,6% de carbono a martensita estará na forma de ripas, de 1,0-1,4% na forma de placas ilustrada nas figuras 6a – 6d. E entre 0,6 e 1,0% há uma mistura de ripas e placas (7, 8).

A quantidade de martensita formada é dependente da temperabilidade do aço que está relacionada à composição química e também dos parâmetros do tratamento térmico, como velocidade de resfriamento e temperaturas de austenitização. Todos os elementos de liga, à exceção do Co, contribuem para o aumento da temperabilidade, “facilitando” o processo de transformação martensítica. Os aços ferramenta são normalmente aços ligados e, portanto a maioria deles possui alta temperabilidade o que permite a utilização de meios de resfriamento mais brandos para a obtenção de martensita.

Figura 6 - Martensita em forma de ripas (a) microscopia óptica e b) microscopia TEM) e martensita em forma de placas ou agulhas (c) microscopia óptica e d) microscopia TEM) (11)

A partir de 1930 com o desenvolvimento dos conceitos de temperabilidade, um grande número de estudos mostrou que a dureza da martensita aumenta relativamente com o aumento da %C, entre 0,05 a 0,5% em peso de carbono, como é possível observar na figura 7.

Esse aumento na dureza da martensita está relacionada à eficiência dos átomos de carbonos intersticiais em restringir os movimentos das discordâncias (na forma de um efeito de solução sólida) (12).

Figura 7 – Efeito da quantidade de carbono na dureza da martensita (13)

A transformação sem difusão, características cristalográficas, e a transformação de finas estruturas são as características especiais da transformação em martensita.

3.1.2 Austenita retida

Como a transformação da austenita em martensita não é dependente do tempo e sim do grau de resfriamento abaixo da M_s , após a têmpera poderá

permanecer uma quantidade de austenita que não se transformou chamada de austenita retida.

Os problemas devido ao excesso da austenita retida têm incomodado a indústria dos aços ferramentas desde o século XIX, uma das causas primárias de falha prematura da ferramenta e é universalmente considerada prejudicial. A austenita retida pode tornar-se metaestável com o tempo, transformando-se posteriormente durante o trabalho, causando uma distorção na peça e /ou tensão na peça podendo levar a formação de trincas. Portanto qualquer alteração dimensional com o tempo deve ser evitada. A quantidade de austenita retida permitida em aços pra trabalho a quente também é difícil se determinar, pois varia conforme a aplicação (12). Por exemplo, em aços da série H como H11 e H13 o limite padrão é de 5% de austenita retida.

Entre os fenômenos conhecidos que podem explicar a presença da austenita retida (14) tem-se:

A adição dos elementos de liga gamagênicos e principalmente o carbono C que estabilizam a austenita, aumentando a energia necessária para produzir o mecanismo de cisalhamento na formação da martensita; ocasionando uma queda no valor de M_s e conseqüentemente e M_f .

Quanto maior a temperatura de austenitização, pode haver também o aumento do tamanho de grão como resultado do aumento da temperatura de austenitização e maior a dissolução de carbono e elementos de liga na rede baixando a M_s . Interromper ou diminuir a velocidade do resfriamento pode permitir o alívio de tensões e possivelmente a difusão, reduzindo a força motriz para a formação da martensita, dificultando a mobilidade das interfaces de martensita/austenita levando a redução da M_s (14). Também há alguns elementos de liga que promovem a estabilização da austenita (C, Co, Cu, Mn, Ni, N) (15).

3.1.3 Martensita Revenida

O revenido é obtido através do aquecimento de um aço martensítico a uma dada temperatura durante um período de tempo específico. Esse tratamento térmico

permite, através de processos de difusão, a formação da martensita revenida, comumente usada para um aumento da tenacidade e/ou diminuição da dureza.

Normalmente, o revenido é conduzido a temperaturas entre 250 e 600°C, e as tensões internas, podem ser aliviadas em temperaturas tão baixas quanto 200°C.

A martensita é supersaturada em carbono que durante o revenido precipita-se na forma de carbonetos, cuja natureza depende da composição química da liga e da temperatura de revenimento.

O processo de revenimento possui três etapas distintas, porém sobrepostas. Na primeira etapa há uma precipitação do carboneto metaestável denominado ϵ . Durante a segunda etapa ocorre a transformação da austenita retida em ferrita e cementita e na terceira etapa tem-se a transformação do carboneto ϵ em cementita.

A martensita revenida pode ser quase tão dura e resistente quanto a martensita após a têmpera, entretanto com uma ductilidade e uma tenacidade substancialmente melhoradas.

Os microconstituintes da martensita revenida são: martensita, austenita retida e carbonetos (Figura 8). A microestrutura da martensita revenida consiste em partículas de cementita extremamente pequenas e uniformemente dispersas, cerradas no interior de uma matriz contínua de ferrita (7, 8).

A dureza e resistência são explicadas pelo grande número de contornos entre as fases ferrita e cementita devido às numerosas e finas partículas de cementita. A fase cementita, dura, reforça a matriz de ferrita ao longo dos contornos e atuam como barreiras de discordâncias durante a deformação plástica. A fase ferrita é muito dúctil e relativamente tenaz; o que responde pela melhora da ductilidade e tenacidade na martensita revenida (16).

Figura 8 - Microscopia óptica AISI H13 (austenitização 1040 °C, revenido 560 °C x 2h) (17)

Durante o revenimento a austenita retida pode se transformar em bainita (em baixas temperaturas de revenimento). A transformação desta austenita retida em martensita ainda pode ocorrer, num resfriamento posterior da temperatura de revenido até a temperatura ambiente, pois a austenita perde C, com isso a temperatura M_s sobe e a transformação pode ocorrer. Daí a necessidade de se realizar mais do que um revenido em aços com alta porcentagem de austenita retida (1). Uma complicação adicional é a estabilização da austenita se houver um tempo de atraso entre a têmpera e o revenido (18), dificultando a transformação da austenita em martensita.

É recomendado para os aços ferramenta duplo ou triplo revenido, com tempo de encharque mínimo de duas horas. Entretanto conforme o número de revenimentos pode ocorrer o coalescimento, onde os carbonetos tornam se esféricos, resultando em diminuição da dureza e não um endurecimento (8).

Em aços carbono comuns, a dureza decresce continuamente com o aumento da temperatura e/ou tempo de revenido, conforme ilustrado na figura 9.

Figura 9 - Influência da temperatura do revenido na dureza da martensita em diferentes aços (19)

Entretanto em aços de alta liga como os aços ferramenta, pode ocorrer um aumento da dureza com o aumento da temperatura do revenimento como pode ser constatado na figura 10. Esse pico de endurecimento é chamado de endurecimento secundário e se dá pela fina e uniforme precipitação de carbonetos. O grau de precipitação é em função da disponibilidade de C e elementos de liga na matriz.

Os carbonetos precipitados da martensita ou da austenita retida durante o revenimento possuem tamanhos e distribuição dependentes dos fenômenos da nucleação e crescimento influenciados por um grande número de fatores entre eles o tempo de revenimento e o tratamento térmico efetuado (14). Assim, o processo de endurecimento, não é limitado à transformação direta da austenita em martensita, pois durante o revenido, um considerável endurecimento secundário ocorre devido à precipitação de carbonetos de liga. Alguns carbonetos presentes na microestrutura final são aqueles que não dissolveram durante o processo de austenitização e possuem uma forma mais grosseira sendo denominados carbonetos eutéticos.

Figura 10 – Diagrama de Revenimento para o aço AISI H13 – variação da dureza com a temperatura de revenimento.

O revenido de alguns aços pode resultar em uma redução na tenacidade, esse fenômeno é conhecido como *fragilização por revenido*. Essa fragilização ocorre quando o aço é revenido lentamente por longos períodos ou resfriado lentamente entre 375 °C e 575 °C. As ligas de aço suscetíveis a fragilização por revenido contêm concentrações apreciáveis dos elementos de liga Mn, Ni e Cr e adicionalmente, um ou mais dentre os elementos Sb, P, As, e Sn na forma de impurezas desloca a transição dúctil-frágil para temperaturas significativamente mais elevadas (8). Outro tipo de fragilização que também pode ocorrer é a *fragilização azul*, resultante da precipitação de filmes de cementita nas agulhas de martensita durante o revenido (14).

3.1.4 Aços Ferramenta para trabalho a quente

Os aços ferramentas representam um importante segmento da produção siderúrgica de aços especiais. Estes aços são confeccionados para atingir um elevado padrão de qualidade com alta dureza e durabilidade sob diversas condições de serviço, propriedades adquiridas através dos tratamentos térmicos de têmpera e revenido. São amplamente utilizados para confecção de matrizes, moldes, ferramentas de corte intermitente e contínuo de outros materiais, metais não ferrosos e materiais plásticos, ferramentas de conformação de chapas, corte a frio, componentes de máquina, etc. Abastecem os segmentos de autopeças, automobilístico, eletro-eletrônico e extrusão de alumínio.

Apesar de existirem mais de 100 tipos de aços ferramenta normatizadas internacionalmente, procurando atingir as mais diversas aplicações e solicitações, a indústria de ferramentaria trabalha com uma gama reduzida de aços que possuem suas propriedades e desempenho consagrados ao longo do tempo, como por exemplo, os aços AISI H13, AISI D2 e AISI M2, entre outros. Os aços ferramentas são classificados de acordo com suas características metalúrgicas principais ou de acordo com seu nicho de aplicação. A classificação do American Iron and Steel Institute (AISI) é a mais utilizada pela indústria de ferramentaria, e está descrita na tabela 1.

Os aços ferramenta para trabalho a quente são aplicados para o processamento a quente de aços, ferros fundidos e ligas não ferrosas em geral. São amplamente utilizados para a fabricação de matrizes para fundição sob pressão, moldes, extrusão a quente, e forjamento a quente. Possuem cromo, molibdênio ou tungstênio como elemento de liga principal. Estes aços possuem uma boa resistência ao amolecimento pelo calor devido ao seu médio teor de cromo e a adição de elementos de liga como molibdênio, tungstênio e vanádio que são formadores de carbonetos de maior dureza e estabilidade térmica. O baixo teor de carbono e total da liga promove tenacidade numa dureza normal de trabalho de 40 a 55 HRC. Para o aço H13 a faixa de trabalho mais comum é de 40 a 53 HRC (15), podendo chegar até 60HRC na aplicação de cisalhamento a quente (20). O alto teor

de tungstênio e molibdênio aumenta a resistência a quente, mas reduz a tenacidade ligeiramente.

Tabela 1 – Classificação dos aços - American Iron and Steel Institute (AISI)

Aços Ferramenta	Símbolo
Aços temperáveis em água (Water)	W
Aços resistentes ao choque (Shock)	S
Aços para trabalho a frio	
Aços temperáveis em óleo (Oil)	O
Aços temperáveis no ar (Air)	A
Alto carbono	D
Aços para trabalho a quente	
Ao cromo	H1-H19
Ao tungstênio	H20-H39
Ao molibdênio	H40-H59
Aços para rápidos	
Ao tungstênio	T
Ao molibdênio	M
Aços para fins especiais	
Tipo baixa liga	L
Tipo carbono-tungstênio	F
Aços para moldes	P

O vanádio é adicionado para aumentar a resistência ao desgaste erosivo em altas temperaturas (21).

A concentração de carbono e os elementos de liga contidos proporcionam aos aços da série H temperabilidade ao ar, resistência ao impacto e tenacidade durante a exposição repetitiva em trabalho às altas temperaturas (7, 20) e que apresentam como características principais (15):

- Resistência à deformação na temperatura de uso
- Resistência ao impacto
- Resistência ao desgaste
- Resistência à deformação no tratamento térmico
- Usinabilidade

➤ Resistência à fadiga térmica

Dos aços para trabalho a quente os mais conhecidos são H11, H12 e H13, classificados como aços para trabalho a quente ao cromo.

O aço ferramenta AISI H13 é comumente utilizado para aplicação em moldes de extrusão e injeção de metais a quente, por exemplo, alumínio, zinco e cobre e conformação a quente em prensas e martelos (15).

O aço classificado como AISI H13 *Premium*, possui composição química descrita na tabela 2 de acordo com as especificações da North American Die Casting Association, NADCA (22), o que lhe confere propriedades de: boa temperabilidade, grande resistência ao amolecimento pelo calor, boa resistência ao desgaste em temperaturas elevadas, excelente tenacidade, boa usinabilidade na categoria de aços ferramenta e excelente resistência à fadiga térmica, ou seja, resistência a choques térmicos devidos à aquecimentos e resfriamentos contínuos, fazendo com que o surgimento de trincas térmicas seja reduzido.

Tabela 2 - Variação da Composição Química em porcentagem de peso do Aço AISI H13 (21)

Composição em % Peso	C	Mn	Si	Cr	V	Mo
Máximo	0,37	0,20	0,80	5,00	0,80	1,20
Mínimo	0,42	0,50	1,20	5,50	1,20	1,75

Os tipos de carbonetos encontrados no aço AISI H13 são: M_6C , $M_{23}C_6$ e MC . A letra M representa coletivamente tipos de átomos de metais formadores de carbonetos presente no aço e a participação na composição química e da taxa de solidificação.

3.2 Tratamento térmico dos aços ferramenta

As propriedades mecânicas dos aços ferramenta, seu desempenho e vida útil, são funções da sua microestrutura, que depende de variáveis tais como elementos de liga presentes, suas concentrações e o tratamento térmico da liga (isto é, a temperatura, o tempo de aquecimento à temperatura do tratamento e a taxa de resfriamento até a temperatura ambiente) e o revenido posterior.

Vários fatores interferem nos resultados finais de uma têmpera e, por isso, os parâmetros de tratamento devem ser bem definidos a fim de que se obtenham as propriedades requeridas para o componente. É também importante que se evite a descarbonetação e oxidação da superfície do componente.

Assim, para o tratamento térmico em aços ferramenta, normalmente são usados fornos a vácuo com resfriamento por gás em alta pressão, indicado para a obtenção da microestrutura que resultará nas propriedades mecânicas necessárias com mínimas distorções da ferramenta. O forno a vácuo possui como finalidade a retirada de elementos que compõe a atmosfera de têmpera evitando, entre outras coisas, a oxidação e a descarbonetação do material tratado, e oferece adicionalmente uma excelente uniformidade no resfriamento, essencial para a singularidade das propriedades adquiridas pela peça.

Os fornos a vácuo em geral (Figura 11) são compostos por uma câmara blindada, com camisa externa com circulação de água para a refrigeração, e o interior do forno (chamada “zona quente”) é revestido com elementos isolantes de grafite ou metálico a base de molibdênio. O aquecimento é executado através de resistências de grafite, que se tornam incandescentes. O vácuo é feito desde o início do processo através de bombas mecânicas. O resfriamento é feito através da injeção de nitrogênio sob alta pressão com um turbocirculador de gases de alta potência e alta eficiência. Podem ser usados gases como Argônio, Hélio, ou mesmo uma mistura de gases inertes. (23-29).

Figura 11 – Esquema de um forno a vácuo (27)

No tratamento dos aços para trabalho a quente, a temperatura de austenitização e o tempo à temperatura de austenitização são bem conhecidos. Normalmente se faz dois revenidos, sendo o terceiro optativo (10). Os parâmetros de tratamento térmico (temperatura de austenitização, taxas de aquecimento e resfriamento e diferenças entre superfície e núcleo no aquecimento e resfriamento) são recomendados pelos fabricantes do aço, assim como também por normas tais como a NADCA, que recomenda ciclos específicos de têmpera e revenido como mostrado na figura 12.

A têmpera é feita com temperatura de pré-aquecimento entre 600°C e 850°C e temperatura de austenitização entre 980°C e 1040°C, com tempo de permanência na temperatura entre 30 e 60 minutos. Depois de transcorrido o tempo de encharque, entre 30 e 45 minutos, dá-se o resfriamento, o qual é uma operação difícil e diretamente responsável pelos resultados finais de tratamento. Por isso a utilização de forno a vácuo torna-se necessária para obtenção de excelentes resultados, pois tem a capacidade de controlar a velocidade de resfriamento da peça.

O processo de revenimento do aço AISI H13 possui um pico de endurecimento secundário em torno de 510°C, para a máxima dureza e resistência. O primeiro revenido é recomendado a 540°C.

Figura 12 - Ciclo de tratamento térmico recomendado para um aço de trabalho a quente (22)

Porém nos subseqüentes prefere-se revenir em temperaturas mais elevadas com um menor nível de dureza ou resistência, mas com um aumento na tenacidade e ductilidade, nesse intuito não é recomendado o revenimento entre 425-550 °C (20), apesar de algumas aplicações industriais insistirem em trabalhar o aço trabalho a quente na máxima dureza.

Nesses aços pode ser feita a Martêmpera, esquematizada na figura 13, controlando o resfriamento e minimizando distorções, e ou deformações, e eliminando os riscos de desenvolvimento de trincas nos casos de resfriamento sob elevada pressão de gás. Mesmo na martêmpera, múltiplos revenidos são necessários.

Figura 13 - Esquema do ciclo de resfriamento recomendado para a têmpera em forno à vácuo de um aço para trabalho a quente

3.3 Tratamento Criogênico

Durante séculos a Suíça aproveitou a baixa temperatura dos Alpes para aprimorar o comportamento dos seus aços. Estes eram submetidos por um longo período de permanência nas regiões frias dos Alpes melhorando assim sua qualidade (10). Essencialmente esse foi um processo rústico de envelhecimento acelerado pela baixíssima temperatura, que levou a Suíça a ser reconhecida por produzir um aço de qualidade superior. Hoje se sabe que o principal fenômeno causador disso é diminuição da austenita retida com um conseqüente aumento da martensita.

Desde 1930 estudos mostram uma melhora nas propriedades dos aços submetidos à baixa temperatura. Esses tratamentos inicialmente eram realizados na ordem de -80°C , denominados hoje como tratamento sub-zero, que usavam metanol, gel seco ou freon, sendo a peça submersa nesses fluídos, objetivando a estabilização da martensita e a transformação da austenita retida após a têmpera. Entretanto esse processo era limitado em -80°C e não alcançava a linha M_f de alguns aços, sendo impossível a transformação completa da austenita em martensita (18). No tratamento sub-zero é possível observar um aumento da dureza,

redução da tenacidade, estabilidade dimensional e pequeno aumento, se houver, na resistência ao desgaste.

O desenvolvimento das pesquisas com o tratamento criogênico teve seu início durante segunda guerra mundial no “Watertown Arsenal”, sob a orientação de Clarence Zener. Zener estudou o comportamento dos aços quando submetidos ao tratamento criogênico. Todavia ainda não era possível obter o controle do resfriamento. Pois a peça era mergulhada no nitrogênio líquido por um pequeno período de tempo, e era posta em serviço ao retornar a temperatura ambiente. Algumas peças trincavam e outras quebravam imediatamente ao serem colocados em uso (30). A compreensão destes comportamentos só veio a ser esclarecido mais tarde, porém as peças que não quebravam apresentavam uma vida útil estendida. Hoje sabe-se que pode ter sido a transformação da austenita retida em martensita (10, 12) (31, 34).

Na década de 60 iniciou-se o uso de um multi-estágio de refrigeração um conjunto intitulado “cold boxes” que removia o calor latente das ferramentas conseguindo assim uma taxa de resfriamento mais lenta. Esse processo não só evitou a formação de trincas durante o resfriamento como aumentou a resistência ao desgaste. Testes de desgaste (pino-sobre-disco) mostraram que a resistência ao desgaste desses materiais pode ser aumentada em mais de 600% (10, 30).

A escolha pelo nitrogênio líquido é devido as suas propriedades físico-química: inodoro, incolor, insípido e não tóxico (35).

Grande parte da austenita retida é transformada em temperaturas de ordem de -80°C e -110°C e apenas uma pequena quantidade se transforma entre -110°C e -196°C . Durante o tratamento criogênico a martensita, supersaturada de átomos de C, sofre uma contração na sua rede tetragonal tornado-a instável termodinamicamente. Os átomos de C seriam empurrados para fora dos seus interstícios podendo formar clusters (aglomerados), verdadeiros sítios de nucleação para a precipitação preferencial de carbonetos durante o aquecimento da temperatura criogênica até a ambiente (36, 37).

No tratamento criogênico, a decomposição da martensita e a precipitação de carbonetos ultrafinos são semelhantes ao revenimento convencional, difere apenas pelo fato de que as transformações ocorrem a baixas temperaturas, fazendo com que os precipitados sejam muito menores e mais difusos (36).

O tratamento sub-zero diminui substancialmente a quantidade de austenita retida em relação ao tratamento térmico convencional, porém não decompõe a martensita, que é transformada durante o tratamento a baixas temperaturas. Em um revenimento posterior haverá a formação do carboneto ϵ que é prejudicial e não haverá a precipitação do carboneto η (37, 38).

Assim o tratamento criogênico não só transforma a austenita retida em martensita, mas também altera a morfologia da martensita de tetragonal para octaedral (38). Então, após o tratamento criogênico grande quantidade da austenita retida foi transformada em martensita e subsequente decomposta. Ao revenir esta martensita tratada criogenicamente, haverá a precipitação de finos carbonetos e com uma distribuição mais homogênea na martensita revenida que produzirá resistência e tenacidade na matriz martensítica aumentando, assim a resistência ao desgaste (32, 33).

Um trabalho recente nesta área é o de Koneshloo et al. Eles comparam neste trabalho a micrografia eletrônica de varredura –SEM do aço AISI H13.

As figuras 14 a e b apresentam o aço AISI H13 tratado de forma convencional (austenitização a 1040 °C e revenido 560 °C x 2h) em *a*) e com o tratamento criogênico (austenitização a 1040 °C + revenido 560 °C x 2h+ banho criogênico -196 °C por 8 horas+ revenido 560 °C) em *b*).

Figura 14 - Micrografia SEM- H13: têmpera e revenido em a), têmpera+ revenido + banho criogênico+ revenido em b) (17)

Comparando se as micrografias a) e b); é possível observar um refino de carbonetos no aço tratado criogenicamente e um aumento no volume da porcentagem dos carbonetos na amostra tratada criogenicamente; esse aumento foi atribuído à transformação da austenita retida. Há também dois tipos diferentes de carbonetos, Cr (preto) e Mo (branco) identificados por EDS. Koneshloo observou que as ripas de martensita são mais finas e possuem uma distribuição mais uniforme na microestrutura após longos períodos de permanência no banho criogênico (17).

Neste trabalho, propriedades mecânicas foram também avaliadas e uma melhora foi observada.

Pellizzari em seu trabalho compara as micrografias usando microscopia eletrônica de transmissão - TEM (Figura 15) do aço AISI H13.

Segundo o autor, na figura 15 *a)*, após a têmpera (austenitização a 1020°C), o aço apresenta uma matriz martensítica com diversos carbonetos primários do tipo MC, rica em V não dissolvido durante o processo de austenitização.

Em *b)* o mesmo aço temperado e com o banho criogênico com 35hs de encharque (39).

Figura 15 - Micrografia TEM- H13: têmpera em *a)*, e têmpera + banho criogênico em *b)* (39)

As figuras 16 *a* e *b* apresentam a microestrutura do aço AISI H13 após o processo de revenimento (39).

Figura 16 - Micrografia TEM- H13: têmpera e duplo revenido em a), têmpera+banho criogênico+duplo revenido em b) (39)

Na descrição da microestrutura (Figura 16a)) após o tratamento térmico convencional (têmpera e duplo revenido 570 °C x 3h). Ele descreve que a matriz apresenta-se rica em precipitados secundários (Fe_3C) de tamanho um pouco grosseiro, e que a precipitação tende ao contorno das placas de martensita podendo formar um filme contínuo de cementita.

No caso da figura 16b), com o tratamento criogênico (têmpera + banho criogênico + duplo revenido 570 °C x 3h) criogênico e um revenido subsequente a microestrutura apresenta-se completamente homogênea. Segundo a sua descrição, os filmes de cementita ainda estão presentes, mas em quantidade e espessura bem menores em relação ao aço tratado de forma convencional. Também neste caso há o relato de melhorias nas propriedades de mecânicas do referido aço.

A literatura mostra que há concordância quanto à precipitação dos carbonetos ultrafinos no processo criogênico e a sua atribuição à melhora das propriedades mecânicas dos aços ferramentas. Contudo há divergências sobre esses carbonetos precipitados, principalmente em relação as suas dimensões e características.

Meng et al. em seu estudo propôs um mecanismo de formação do carboneto η . Esse carboneto de transição mediria por volta de 5-10nm de largura por 20-40nm de comprimento e seria promovido, de forma preferencial pelo processo criogênico. A figura 17 apresenta uma micrografia (a), o padrão de difração de elétrons (b) e a indexação do padrão de difração para um aço com tratamento sub-zero a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ + revenido. A amostra do aço submetido ao processo criogênico $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ + revenido é mostrado na figura 18 sendo uma micrografia em (a), mostrando a matriz martensítica e carbonetos η (37), o padrão de difração de elétrons em (b) e a indexação do padrão de difração em (c). Entretanto, de acordo com Yun et al., o tamanho desses carbonetos estaria na faixa de 26-60Å de diâmetro (33), sendo portanto da ordem de aproximadamente 10 vezes menor.

Figura 17 – Micrografia da amostra com tratamento sub-zero(a), padrão de difração de elétrons (b), indexação do padrão de difração (c) (40)

Figura 18 - Micrografia da amostra com tratamento sub-zero(a), padrão de difração de elétrons (b), indexação do padrão de difração (c) (40)

Segundo alguns autores, o efeito do endurecimento secundário não ocorrerá se for feito um revenido, anterior ao processo criogênico, em faixas de temperatura que promovam o endurecimento secundário durante o revenido. Para outros, o tratamento criogênico elimina o pico de endurecimento secundário nos aços ferramentas para trabalho a frio (D2), devido às transformações ocorridas no banho criogênico, onde o pico de endurecimento desaparece devido à ausência de austenita retida (32, 41).

No caso do aço ferramenta H13, mesmo com a ausência da austenita retida após o tratamento criogênico, o pico de endurecimento secundário é atribuído a uma precipitação coerente dos carbonetos ricos em elementos de liga Cr, Mo, V. A figura 19 exibe os picos de endurecimento secundário, para um aço H13 nas condições temperado; e temperado com banho criogênico.

Figura 19 – Curva de revenimento para um aço temperado e após o tratamento criogênico (39)

Acima de 500 °C há a difusão dos elementos de liga presentes na solução sólida substitucional. Essa condição não ocorre em temperaturas mais baixas, onde apenas a difusão de elementos intersticiais como o carbono é possível, promovendo a precipitação de carbonetos de ferro do tipo Fe_2C e Fe_3C (cementita) (39).

A transformação da austenita retida e a precipitação de carbonetos são os mecanismos responsáveis pelas mudanças nas propriedades mecânicas nos aços tratados criogenicamente.

Alguns trabalhos na literatura mostram que as principais propriedades modificadas pelo tratamento criogênico são: dureza, tenacidade, resistência ao desgaste, estabilidade dimensional e resistência à fadiga térmica (39, 42, 43).

Essas mudanças estão relacionadas com a composição química e o tratamento térmico realizado anteriormente no aço. O efeito do tratamento criogênico nas propriedades mecânicas dos aços depende dos parâmetros do processo e a maneira pela qual ele é combinado com tratamento térmico (36).

Em muitos casos há um aumento na dureza da ordem de 1 a 3 HRC, embora alguns autores reportem pequenos aumentos (0,5 HRC). Uma uniformidade na

dureza também é alcançada com o tratamento criogênico (14). O aumento da dureza por meio do tratamento criogênico está relacionado à transformação da austenita retida em martensita (32). Entretanto, Moore em seu estudo sugere que a dureza do aço H13 pode ser dependente do tempo de encharque no banho criogênico e da taxa de resfriamento (41).

A estabilidade dimensional é obtida com tratamentos criogênicos, pois elimina-se a possibilidade de transformação da austenita retida em serviço.

Assim, o aumento na tenacidade foi evidenciado em diversas experiências (14, 17, 39) sendo atribuída à transformação da austenita retida em martensita e a sua decomposição em ultrafinos carbonetos (36).

A resistência ao desgaste é um dos principais ganhos do tratamento criogênico (com ou sem aumento da dureza) comparado com o tratamento térmico convencional. Outros ganhos observados foram em relação ao acabamento superficial após retífica e uniformidade de desgaste (10, 14).

Trabalhos da literatura reportam que o tratamento criogênico melhora substancialmente a resistência ao desgaste não apenas pela transformação da austenita retida, mas por meio da precipitação do carboneto η (32, 37, 44-47). Essas finas partículas associadas às partículas maiores formam uma matriz com precipitação mais intensa e coerente e, portanto mais tenaz. A transformação da martensita e a formação dos finos carbonetos trabalham juntos para a redução do desgaste. Os carbonetos ultrafinos protegem a matriz dificultando a remoção do material por abrasão. Quando uma partícula abrasiva é comprimida sobre a superfície, a matriz com os carbonetos resistem ao sulcamento (10, 14).

Lataś também conclui que o aumento da resistência ao desgaste de aços para matriz de forjamento a quente, mas que seria dependente da composição e do tempo de encharque em temperaturas criogênicas (48).

Os processos criogênicos funcionam como uma têmpera estendida, sendo muito diferente dos conceitos de um processo extra após os revenimentos. Mesmo com tantos tipos diferentes de processos criogênicos comerciais, como Ellenite, NBP, Per-O-Bonding, o fato é que todos eles reportam de um modo geral, aumentos na vida útil de ferramentas (31, 35, 49-53)

A utilização do tratamento criogênico de forma eficaz tem sido muito discutida. Há um procedimento básico e aceito por muitos: austenitização seguida de têmpera

até a temperatura ambiente, realização do resfriamento até -196°C , com tempo de permanência nesta temperatura, seguido de aquecimento até a temperatura ambiente e revenimento para a diminuição da dureza da martensita (4).

Há pesquisadores que recomendam o resfriamento tão rápido quanto possível sem causar choque térmico no material e outros que recomendam o resfriamento gradual que requer várias horas (4). Moore observou que a dureza do aço H13 é dependente da taxa de resfriamento. O resfriamento gradual apresentou melhores resultados que para a imersão direta da amostra no nitrogênio líquido (41).

O tempo de encharque também é contraditório. Alguns estudos mostram que em alguns aços há pouco ou nenhum ganho com longos tempos de permanência a baixas temperaturas (4) (31).

Moore estudou a influência do tempo de encharque na dureza de três aços diferentes. Nos aços para trabalho a frio (Vanadis 4 e D2) não houve melhora com o acréscimo do tempo de encharque, já para o aço H13 houve um pequeno aumento na dureza com um tempo de encharque de 6,5 horas. A otimização do tempo de permanência pode ser função do tipo de liga e assim, as diferenças nas propriedades entre os diferentes tempo de encharque pode ser pequeno (41).

Barron afirma que o tempo de encharque é importante para as mudanças nas propriedades do material, pois no tempo de permanência ocorre a difusão dos átomos para novas localizações sendo sugerido um tempo de aproximadamente 20 horas. Também mostra que aços com baixo teor de carbono não são afetados pelo banho criogênico (54).

Lal conclui que o tempo de permanência a baixa temperatura é mais importante que a temperatura do banho (-110 , -140 e -188°C) (55).

Não há consenso entre os resultados positivos reportados e os mecanismos responsáveis por esses efeitos. Assim grande parte dessa discordância pode ser atribuída à falta de informações detalhadas sobre os ciclos criogênicos.

Outros fatores envolvidos no processo criogênico são: a temperatura e o tempo de austenitização; o tempo e a temperatura do revenimento; o tempo de espera entre a têmpera e o banho criogênico; e a seqüência do ciclo de tratamento térmico com o tratamento criogênico.

O aumento na temperatura de austenitização pode aumentar a dureza após o tratamento criogênico, porém aumentando a temperatura de revenimento perde-se a melhora adquirida no tratamento criogênico (14).

O tempo de espera na temperatura ambiente leva a estabilização da austenita retida. Quanto maior o tempo, menor será a decomposição da austenita retida no tratamento criogênico posterior. A transformação da austenita em martensita é mais difícil, pois é possível um grande alívio de tensões e ainda ocorrer a difusão de carbono para as discordâncias e contorno de grão, levando a redução da força motriz para a formação da martensita (14, 32, 43).

Algumas pesquisas sugerem que o tratamento criogênico realizado logo após a têmpera é mais eficaz que o tratamento criogênico feito após o revenimento (56) (37, 41). A estabilização da austenita retida é de alguma forma aumentada no processo de revenido dificultando a sua transformação em um banho criogênico subsequente ao invés do banho criogênico logo após a têmpera. É reportado também que quando o tratamento criogênico é aplicado imediatamente após a têmpera, os carbonetos ultrafinos precipitados podem ser usados como núcleos para precipitação dos carbonetos no revenido subsequente no chamado endurecimento secundário. Assim, após o revenido, os carbonetos se tornariam menores e mais difusos reforçando a matriz e melhorando a dureza a quente (14, 36).

O que se observa, da literatura consultada, é que não há concordância quanto a taxa de resfriamento da temperatura ambiente até -196°C , ao tempo de encharque no banho criogênico, aos tipos carbonetos precipitados devido o processo criogênico e à sequência do ciclo de tratamento térmico utilizado (se realizar o banho criogênico deve ser realizado antes ou depois do revenido). Essas diferenças nas etapas do processo, acabam por provocar também uma discordância com relação a efetividade do tratamento criogênico na melhoria das propriedades mecânicas.

Assim o que se pretende com este trabalho é contribuir com resultados para o estudo dos efeitos do tratamento criogênico em aços para trabalho a quente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Abaixo serão apresentados os materiais usados e equipamentos utilizados e os ensaios e procedimentos realizados neste trabalho.

4.1 Determinação da Composição Química do aço AISI H13

Os aços foram doados pela empresa Böhler UDDEHOLM do Brasil Ltda¹. A composição química do aço H13 foi determinada no laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística (SMM) da EESC/USP.

Tabela 3 - Composição Química em porcentagem de peso do Aço AISI H13 estudado

Composição em % peso	C	Mn	Si	Cr	V	Mo
AISI H13 (amostra)	0,39	0,82	0,80	5,58	0,96	1,54

4.2 Tratamento Térmico

As amostras foram retificadas com as dimensões dos corpos de prova de impacto Charpy e depois submetidas ao tratamento térmico. Todas as amostras foram austenitizadas e revenidas nas mesmas condições. O tratamento térmico foi doado pela empresa ISOFLAMA²

¹ Estrada Yae Massumoto, 353 Sao Bernardo do Campo (São Paulo)

² Rua Alberto Guizo (Ant. Rua Um), 799 Indaiatuba (São Paulo)

Embora a utilização mais comum desse tipo de aço, seja para dureza em torno de 48HRC, a faixa de utilização normal é de 40-55HRC como citado na literatura. Assim no tratamento térmico realizado obteve-se uma dureza em torno de 53HRC.

O tratamento térmico foi realizado em forno a vácuo “Seco/Warwick”®, SW-VPT12 , revenido em forno “Seco/Warwick”®, SW-VTR (Figura 20), na empresa Isoflama, abaixo segue os parâmetros utilizados:

- Austenitização: 1040°C por 30 minutos
- Resfriamento: 5 bar com N₂
- Revenido: 540°C por 120 minutos
- Banho Criogênico: - 196°C
- Tempos de encharque no tratamento criogênico = 1h, 24h e 48h

Figura 20 - Fornos a vácuo (ISOFLAMA)

Os ciclos de tratamento térmico, denominados rotas, estão especificados na tabela 4. Para uma média estatística utilizou-se três amostras para cada rota. Os procedimentos de do tratamento térmico foram realizados de acordo com a norma NADCA#207-2006 (22)

Tabela 4 - Ciclos de Tratamento Térmico: definindo as rotas de A a I C = banho Criogênico, R = Revenido, D = duplo, A = tempo de espera a temperatura ambiente

Austenitização (1040°C)							Q	
Têmpera (vácuo-N ₂)								
				24h	24h			
	Crio 1h	Crio 24h	Crio 48h	Crio 24h	R.	R.	R.	R.
R.	R.	R.	R.	R.	Crio 24h	Crio 1h	Crio 24h	Crio 48h
R.								
A	B	C	D	E	F	G	H	I
DT*	1CR	24CR	48CR	24A24CR	24AR24C	R1C	R24C	R48C

Onde:

DT = é a rota com o tratamento convencional, têmpera com duplo revenido.*

C = Crio = Tratamento Criogênico

R. = Revenido

A = Tempo de espera a temperatura ambiente

As diversas rotas de tratamento térmico propostas da tabela 4 estão esquematizadas na figura 21.

Figura 21 - Diversas rotas de tratamentos térmicos propostas no trabalho

4.3 Ensaio de dureza

Após a realização de todas as rotas de tratamento térmico, foi realizado ensaio de dureza em uma máquina Leco RT – 240 *Hardness tester*, mostrada na figura 22. A escala utilizada foi a Rockwell C com 150 Kg, de acordo com a norma ASTM E 140-07 (57). Para uma média estatística, para cada rota foram feitas três medidas em cada corpo de prova.

Figura 22 – Equipamento para medida de dureza na escala Rockwell C.

4.4 Ensaio de impacto Charpy

O corpo de prova foi confeccionado conforme a ilustração da figura 23, e o entalhe feito no sentido da laminação. Os procedimentos de ensaio foram realizados de acordo com a norma ASTM E 23 (58), em um sistema Instron-Wolpert® PW30 com fundo de escala de 300 Joules (Figura 24).

Figura 23 – Dimensões do corpo de prova segundo a norma ASTM E 23.

Figura 24 – Detalhe do martelo de impacto (círculo amarelo) e do ponto de contato entre o nariz do martelo e o corpo de prova (seta verde)

4.4.1 Correlação K_{IC}

A tenacidade à fratura, K_{IC} , é definida como a capacidade de um material resistir a propagação de uma trinca quando submetido a uma carga de choque. O modo I de carregamento é o mais usado, pois gera resultados mais conservativos de estimativa de tenacidade à fratura dos materiais (carregamento mais crítico). Esse ensaio é normalizado pela ASTM E-399 que indica os procedimentos aceitáveis para a determinação deste valor. Porém a realização de um teste válido para a determinação do K_{IC} é sempre difícil, e por essa razão, é comum a utilização de outras correlações (59).

Leskovsek em seu estudo desenvolveu uma equação para a obtenção do K_{IC} relacionando os valores de dureza e impacto para os aços AISI H11 e AISI H13 (60). Deste modo, com os valores de dureza e impacto Charpy é possível obter o cálculo da tenacidade à fratura em deformação plana, K_{IC} , a partir da equação [1]:

$$K_{IC} = K \cdot CVN^{1,11} \cdot HRC^{-0,135}$$

Onde:

CVN = impacto Charpy (J)

HRC = dureza Rockwell C

$K = 4,53$ para os aços AISI H11 e AISI H13

4.5 Ensaio de desgaste abrasivo

Após o teste de impacto, as amostras foram cortadas para a realização do teste de desgaste abrasivo conforme a figura 25, tendo os cantos arredondados para um melhor encaixe no porta – amostra.

Figura 25 – Ilustração dos corpos de prova para ensaio de abrasão.

Os procedimentos de ensaio de desgaste abrasivo foram realizados de acordo com a norma ASTM G99-90 (61). Utilizou-se um abrasômetro a dois corpos tipo pino-sobre-disco, com rotação de 53rpm, e lixa de 600 ilustrada na figura 26. A lixa foi fixada em disco giratório. Após 200 giros a amostra era limpa e pesada. Uma carga constante de 154mg foi aplicada sobre a amostra. Assim a superfície plana da amostra, era friccionada contra a superfície da lixa. O desgaste foi investigado em condições não lubrificadas e em temperatura ambiente. Cada amostra foi ensaiada com 2000 voltas, com pausa a cada 200 voltas, para a pesagem da amostra. O desgaste foi quantificado pela perda de peso percentual com relação à massa inicial [2]:

$$\text{Perda de Massa} = \frac{m_i - m_o}{m_i} \times 100$$

Onde :

m_i = massa inicial

m_o = massa da amostra para o número de giros específico.

Em cada pausa a amostra foi limpa e pesada numa balança com precisão de 0,0001g da marca Mettler. As lixas eram trocadas assim que um novo corpo de prova era ensaiado.

Figura 26 – Equipamento de desgaste e balança.

4.6 Microscopia

4.6.1 Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura

Para a realização das análises por microscopia óptica, uma amostra ensaiada do impacto Charpy foi seccionada. A amostra foi embutida em baquelite, lixada e polida com suspensões de alumina de acordo com o procedimento metalográfico padrão. O ataque metalográfico foi realizado com reagente Nital 10%. Após ataque as amostras foram lavadas com água e álcool etílico, sendo posteriormente secas com ar quente forçado.

As micrografias das peças metálicas foram feitas em um microscópio óptico Olympus BX60M e capturadas por uma câmera fotográfica Sony Cybershot DSC-N2, acoplada ao mesmo.

A microscopia eletrônica foi realizada no Instituto de Química de São Carlos – IQSC.

4.6.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM

4.6.2.1 Introdução à TEM

O microscópio eletrônico de transmissão é um dos principais instrumentos de pesquisa na caracterização de materiais por possuir uma faixa de resolução atômica, na ordem de 2Å. Essa técnica permite analisar amostras metálicas revelando as suas características metalográficas tanto por contraste de massa quanto por contraste de difração. Para o caso de caracterização associadas aos princípios de metalurgia física, pode-se destacar a análise por espectrometria por dispersão de energia (EDS), onde é possível a identificação dos elementos químicos constituintes de pequenas regiões e a obtenção de figuras de difração fornecendo as informações cristalográficas (62).

Os componentes básicos de um MET operando de modo a produzir imagens e figuras de difrações podem ser agrupadas de acordo com a sua função em: fonte de elétrons, sistema de iluminação, porta amostra, lente e abertura objetiva, sistema de formação de imagem e sistema de registro (62).

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma pressão cerca de 10^{-5} mmHg. Um microscópio moderno de transmissão possui cerca de cinco ou seis lentes magnéticas e várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do feixe eletrônico (63).

Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior tendo a intensidade e direção controlada principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. A primeira imagem desta distribuição angular dos feixes difratados é formada pela lente objetiva. As lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura a observação na tela

ou na chapa fotográfica. No estudo de materiais metálicos dispõe de tensão de até 200kV.

A figura 27 mostra a seção esquemática vertical das configurações ópticas, lentes e aberturas, utilizadas na formação de imagem (6a) e difração (6b), e os diagramas de raios correspondentes.

Figura 27 – Diagrama do TEM nos modos de operação (a) imagem e (b) difração (63)

As amostras utilizadas em TEM devem apresentar as seguintes características: espessura de 500 a 5000Å dependendo do material conforme ilustra a tabela 5 e tensão de aceleração utilizada; superfície limpa e polida dos dois lados.

É necessário o cuidado para que a amostra não sofra alterações, como por exemplo, deformação plástica, difusão de hidrogênio durante o polimento eletrolítico ou transformações martensíticas. É possível utilizar dois tipos de amostras: lâminas finas do próprio material ou réplicas de sua superfície. Na preparação de metais e ligas, é comum a seguinte seqüência: corte de lâminas de 0,8 a 1,0mm de espessura, afinamento por polimento mecânico até 0,10-0,20mm de espessura e polimento eletrolítico final. As réplicas são normalmente de plástico, de carbono ou de óxido (63).

Tabela 5 – Espessura máxima transmissível a elétrons acelerados com uma tensão de 100kV para diversos elementos (63).

Elemento	Número Atômico	Densidade (g/cm ³)	Espessura Máxima(Å)
Carbono	6	2,26	> 5000
Alumínio	13	2,70	5000
Cobre	29	8,96	2000
Prata	47	10,50	1500
Ouro	79	19,30	1000

Tabela 6 – Efeito do aumento da tensão de aceleração na transmissibilidade de elétrons, tomando-se como base de comparação 100kV (63).

Elemento	Número Atômico
Carbono	6
Alumínio	13
Cobre	29
Prata	47
Ouro	79

A imagem observada na microscopia eletrônica de transmissão é a projeção de uma determinada espessura do material, tendo uma diferença com relação ao observado numa superfície. Na figura 28 temos a projeção de uma lâmina fina conforme observada no TEM. Como pode ser observado, há uma projeção das linhas, áreas e volumes de interesse, podendo ocorrer superposição (63).

Figura 28 – Projeção de várias espécies microestruturais contidas em uma lâmina fina

O contraste nas imagens formadas na microscopia de transmissão tem várias origens, entre elas, diferenças de espessura, diferença de densidade ou coeficiente de absorção de elétrons (contraste de massa), difração e campos elásticos de tensão.

Durante a passagem de elétrons através de uma lâmina fina de sólidos cristalinos a transparência a elétrons depende das condições de difração que diferem bastante a direção. Um feixe de elétrons é difratado, ao passar por uma lâmina de material cristalino, por apenas aqueles planos quase paralelos ao feixe incidente contribuem para a figura de difração. Por exemplo, um feixe acelerado com 100kV tem comprimento de onda $0,04\text{\AA}$ e pela de Bragg difratará para o ângulo de $0,01^\circ$, isto é, planos praticamente paralelos ao feixes incidente. Conforme a utilização de elétrons difratados ou transmitidos para fazer a imagem, obtêm-se os chamados campo escuro e campo claro, respectivamente (63).

Em uma difração de elétrons em TEM toda mancha ou marca (“spot”) representa um ponto do espaço recíproco que, por sua vez, correspondente a um plano (hkl) no espaço real. Um ponto (h, k, l) da rede recíproca é obtido traçando-se pela origem do espaço real uma perpendicular ao plano (hkl) e marcando-se sobre esta reta um segmento igual ao inverso do espaçamento d entre os planos (hkl) do espaço real. A figura 29 mostra os principais tipos de figuras de difração que podem

ser obtidas para os diferentes materiais: monocristais, policristais e materiais amorfos.

Figura 29 – Tipos de figuras de difração: (a) região monocristalina; (b) região policristalina; (c) região amorfa (63).

O diagrama de difração de um cristal corresponde aproximadamente a uma secção plana através do espaço recíproco, perpendicular ao feixe incidente. A figura 30 apresenta uma figura de difração de elétrons do ferro α (estrutura cristalina CCC) já indexada, ou seja, as manchas ou pontos (“spots”) já foram analisados e identificados. O spot contornado indica o feixe incidente (feixe primário).

Figura 30 – Difração de elétrons do Fe α indexada (63)

A análise da difração de elétrons permite a determinação da estrutura cristalina e dos respectivos parâmetros de reticulado, assim com a orientação da microregião analisada. Caso a área selecionada contiver duas fases, por exemplo, um precipitado disperso em uma matriz, a figura de difração formada será a superposição dos diagramas de difração das duas fases. Neste caso é possível a determinação as relações de orientação (epitáxie) entre os planos cristalinos das duas fases e concluir se o precipitado é coerente ou não com a matriz (63).

A primeira aplicação da microscopia eletrônica de transmissão no estudo dos materiais foi a observação de defeitos cristalinos não observáveis por microscopia óptica ou por microscopia eletrônica de varredura, tais como discordâncias e defeitos cristalinos. A figura 31 apresenta as distribuições de discordâncias em Co policristalino deformado até 10% de alongamento em ensaio de tração realizado a temperatura ambiente - 25°C (a) e 500 °C (b). Em (a) as discordâncias formam emaranhados arranjados em uma subestrutura celular, com muitas discordâncias nas paredes de célula e com densidade de discordâncias mais baixa no interior das células. Na figura (b) o arranjo de discordâncias levou à formação de subcontornos que subdividiram os grãos (cristais) em subgrãos. Enquanto a diferença de orientação entre grãos vizinhos é da ordem de dezenas de graus, a diferença de orientação entre subgrãos é em geral menor que 5°. A comparação entre as duas micrografias da figura 10 permite-se afirmar que a densidade de discordâncias da amostra deformada a quente é mais baixa (63).

Figura 31 - Cobre policristalino deformado até 10% de alongamento em ensaio de tração, em duas temperaturas diferentes: a) 25 °C e b) 500 °C (63)

A microscopia TEM é também utilizada na observação de análise de defeitos de empilhamento, os quais não podem ser observados com os outros tipos de microscopia. A figura 32 apresenta a presença de defeitos de empilhamento em um aço inoxidável austenítico. Outra aplicação muito freqüente de TEM é a observação e análise de precipitados muito finos, de dimensões nanométricas, dispersos em uma matriz de outra fase. A figura 33 mostra a presença de partículas de carbonetos TiC em uma matriz de aço inoxidável austenítico.

Figura 32 - Micrografia obtida por TEM em uma fase CFC com baixa energia de empilhamento após 3% de alongamento em ensaio de tração, 25 °C (63).

Figura 33 – Micrografia obtida por TEM de uma dispersão de partículas de carbonetos secundários (Ti, Mo)C em um aço inoxidável austenítico (63).

4.6.2.2 Análises realizadas - TEM

As observações via microscopia eletrônica de transmissão – TEM, foram realizadas no Center for Electron Microscopy and Nanofabrication na Portland State University, em microscópio eletrônico de transmissão modelo FEI Tecnai F-20 ilustrado na figura 34, operando a 200kV. O comprimento de onda dos elétrons utilizado foi de 0.02501nm e o comprimento de câmera entre 33mm a 4m.

Figura 34 - Microscópio eletrônico de transmissão (64)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Microscopia

As figuras a seguir representam as microestruturas do AISI H13 nas diversas rotas estudadas.

A figura 35 (a) apresenta microestrutura do AISI H13 após o tratamento convencional (a) enquanto a figura 35 (b) esta relacionado a rota b (têmpera+banho criogênico 1 hora+ revenido). Em ambas se observa a presença de martensita revenida com pequenos carbonetos esferoidizados.

Figura 35 - Microscopia óptica AISI H13: tratamento convencional (a), tratamento criogênico – Rota B (b)

Dada a baixa quantidade de austenita retida esperada para baixos teores de C ela não pode ser observada na figura 35 a. Após o tratamento criogênico, com a transformação da austenita retida em martensita, não se esperaria observá-la na também figura 35 b. Entretanto observa-se um nítido refinamento na estrutura.

É de fácil verificação, após a têmpera, a presença de austenita retida em aços de alta liga e alto C. A estabilização da austenita retida quando reportada está associada à composição química do aço, com a adição de elementos estabilizadores

da austenita, como o Ni, C e N (65). Alguns estudos sugerem que, mesmo estando estabilizada, temperaturas na faixa de $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ seriam suficiente para a sua transformação em martensita (41, 66). Assim mesmo em aços de alto C após tratamento criogênico não se esperaria observar a presença de austenita retida.

Os estudos de Pellizzari e Koneshloo mostram que após a têmpera há pouquíssimo teor de austenita retida localizada no contorno da ripa da martensita. Para o aço AISI H13 tratado criogenicamente esse valores são inferiores a 3% e foram detectados por Pellizzari com a microscopia eletrônica de transmissão-TEM (17, 39, 44).

A figura 36 mostra a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura –SEM do aço H13 tratado com o banho criogênico de 24 horas de permanência. O que se observa é uma estrutura martensítica homogênea e refinada, mas a presença de carbonetos ultrafinos ainda não é possível de ser verificada.

Figura 36 – Micrografia MEV do aço H13 com tratamento criogênico com 24 horas

Com o intuito de se observar tais carbonetos foram feitos estudos com microscopia eletrônica de transmissão – TEM para algumas das rotas estudadas. Assim as figuras de 37 a 40 representam as micrografias obtidas da rota G (R1C).

Figura 37 - Micrografia rota G (Revenido 1hora + banho criogênico)

Figura 38 – Micrografia rota G (Revenido 1hora + banho criogênico)

Figura 39 - Micrografia rota G (Revenido 1hora + banho criogênico)

Figura 40 – Padrão de difração de elétrons obtidos na amostra preparada segundo a rota G

A figura 37 apresenta uma região escurecida no canto direito superior que poderia ser associada à presença de uma elevada densidade de discordâncias característica às transformações martensíticas. Uma maior magnificação como na figura 38, possibilita observar a presença das ripas de martensita tendo em seu interior regiões mais escurecidas. Estas regiões podem caracterizar uma intensa precipitação, sugerindo assim a presença de finos carbonetos, ou também concentrações de discordâncias.

As setas na figura 39 evidenciam a presença de carbonetos de diferentes tamanhos. Os menores estariam entre aqueles sugeridos por Meng, et al. e Yen, et al., possuindo uma morfologia globular com tamanho da ordem de 20-40 nm (17, 47, 56). Para uma confirmação do tipo dos carbonetos será necessária uma indexação dos padrões de difração de elétrons, utilizados para a identificação da fase.

O padrão de difração apresentado na figura 40, se comparada com a figura 18, do trabalho de Meng, et al. sugere que há a ocorrência de pequenos reflexos satélites (círculos na figura) associados à formação de finos carbonetos. Estes carbonetos podem estar relacionados com os carbonetos η observados por Meng, et al., principalmente em amostras tratadas criogenicamente. Os reflexos mais intensos representam a matriz ferrítica de estrutura CCC.

Quanto à presença de carbonetos do tamanho sugerido por Yun et al. (26-60 Å de diâmetro), a sua constatação necessita da utilização de um microscópio TEM de alta resolução (HR-TEM) que permita a obtenção de imagens com resolução atômica (33).

Assim os estudos efetuados sugerem que com o tratamento criogênico os precipitados ultrafinos, possivelmente carbonetos, estejam presentes e que influenciariam as propriedades mecânicas obtidas.

5.2 Ensaio de dureza

Os valores do ensaio de dureza são apresentados na tabela 5 e mostrados graficamente na figura 41.

Para cada rota de tratamento térmico estudado, foram realizadas medidas de dureza com média de três medidas. Os resultados dessa média com o desvio padrão são apresentados na tabela 7.

Tabela 7 - Valores de Dureza (HRC): Rotas (A-I), Revenido (R), banho Criogênico (C)

Rotas	Trat. Térmico	Dureza(HRC)	Desvio padrão
A	DT*	52,0	0,3
B	1CR	53,0	0,3
C	24CR	53,0	0,1
D	48CR	51,0	0,6
E	24A24CR	53,0	0,1
F	24AR24C	52,0	0,6
G	R1C	53,0	0,2
H	R24C	52,0	0,5
I	R48C	52,0	0,5

Onde:

*C1DT** = é a rota com o tratamento convencional, têmpera com duplo revenido.

C = Tratamento Criogênico

R. = Revenido

A = Tempo de espera a temperatura ambiente

Figura 41 – Gráfico: Valores de Dureza HRC das 9 rotas tratadas termicamente

Após a realização completa dos ciclos de tratamentos térmicos, as durezas obtidas nas rotas de B à I foram comparadas com a condição de base, rota A.

Verifica-se um ligeiro aumento na dureza para algumas rotas. Entretanto, levando-se em conta o desvio padrão, o aumento de dureza não foi tão significativo como relatado por Moore et al. para o aço D2 (aço para trabalho a frio) que chegou a atingir 16HRC de aumento (18). Nos aços rápidos, o aumento de dureza é também mais significativo em função do seu teor de C e, com isso, a sua maior quantidade de austenita retida. O aumento da dureza por meio do tratamento criogênico está relacionado à transformação da austenita retida em martensita (14). Devido à sua composição, o aço AISI H13 após a têmpera tem uma pequena quantidade de austenita retida e, portanto, a pequena variação observada era esperada, com similar situação sendo também encontrada na literatura (41).

A presença de carbonetos, oriundos do processo criogênico teria também influência nos níveis de dureza, sendo mais expressiva nos aços mais aptos a

formar carbonetos, que são os de maior teor de C. O aço AISI H13 por possuir baixa concentração de carbono não forma grandes quantidade de carbonetos, não tendo assim, grande influência na dureza.

Os efeitos do tratamento criogênico no aumento da dureza, segundo Moore et al. estaria também relacionada com a taxa de resfriamento até a temperatura criogênica, indicando que quanto menor a taxa, maior a dureza obtida. Embora não haja discussão a respeito disso, o trabalho de Koneshloo et al. com o aço AISI H13 comprova essa afirmação, mostrando um aumento de 10HRC pontos de dureza (17), com uma taxa de resfriamento da temperatura ambiente até a temperatura criogênica, de 0,5 °C por minuto.

No presente trabalho não foi examinada a influência desse parâmetro, sendo que o resfriamento até a temperatura criogênica deu-se de maneira bastante rápida, mergulhando-se diretamente o componente (que se encontrava na temperatura ambiente) no nitrogênio líquido.

5.3 Ensaio impacto Charpy

Os resultados do ensaio de impacto Charpy são apresentados na tabela 8 e mostrados graficamente na figura 42:

Tabela 8 - Valores de energia absorvida em kJ/m² para cada corpo de impacto

<i>Rotas</i>	<i>Trat. Térmico</i>	<i>E_{Média} (kJm²)</i>	<i>Desvio padrão</i>
A	<i>DT*</i>	70,0	5,4
B	<i>1CR</i>	82,0	0,6
C	<i>24CR</i>	70,0	4,0
D	<i>48CR</i>	66,0	1,8
E	<i>24A24CR</i>	72,0	4,6
F	<i>24AR24C</i>	72,0	6,6
G	<i>R1C</i>	71,0	9,8
H	<i>R24C</i>	68,0	6,2
I	<i>R48C</i>	77,0	4,4

Os ensaios de impacto mostraram para algumas rotas um alto desvio padrão, o que impossibilita conclusões mais precisas acerca da influência do tratamento criogênico nesta propriedade.

Nas condições de ensaio do presente trabalho apresenta-se com o melhor resultado neste quesito, a rota com apenas 1 hora em banho criogênico. Esse resultado está de acordo com o trabalho já realizado em 2009 que também verificou uma maior tenacidade para a rota de uma hora de permanência no banho criogênico em comparação com a rota de 24 horas de encharque (67).

Figura 42 – Gráfico: Valores de energia absorvida (kJ/m^2) das 9 rotas tratadas termicamente

Na literatura há outros trabalhos que encontram resultados semelhantes, mas não há conclusões precisas acerca do tempo de permanência na temperatura criogênica e sua influência nos resultados de impacto (14, 16, 38).

O desempenho em impacto estaria relacionado a obtenção de carbonetos finamente dispersos no processo criogênico e a formação de estruturas refinadas.

Embora se espere uma estrutura mais refinada no aço H13 tratado criogenicamente, novamente, dado o seu baixo teor de C, a influência dos possíveis carbonetos precipitados não seria expressiva.

5.3.1 Correlação K_{IC}

A partir dos valores adquiridos nos ensaios de dureza e impacto foi possível fazer-se uma estimativa de K_{IC} por meio da equação apresentada em materiais e métodos. Os cálculos de K_{IC} estão próximos aos apresentados por Leskovsek em seu trabalho para aços do tipo AISI H13 (59).

Os valores de K_{IC} estão apresentados na tabela 9 e mostrados graficamente na figura 43

O que se observa é um padrão de comportamento semelhante ao impacto Charpy, sendo a rota B a de melhor desempenho, ou seja, o banho criogênico com tempo de encharque de 1 hora seguido de revenido.

Tabela 9 - Valores de K_{IC} calculados

<i>Rotas</i>	<i>Trat. Térmico</i>	<i>K_{IC} (Mpa$\sqrt{m}$)</i>	<i>Desvio padrão</i>
A	<i>DT*</i>	18,0	2,0
B	<i>1CR</i>	21,0	0,2
C	<i>24CR</i>	18,0	1,1
D	<i>48CR</i>	17,0	0,7
E	<i>24A24CR</i>	18,0	1,2
F	<i>24AR24C</i>	18,0	1,8
G	<i>R1C</i>	18,0	2,7
H	<i>R24C</i>	17,0	1,8
I	<i>R48C</i>	20,0	1,2

Figura 43 – Gráfico: Valores de K_{IC} calculados

5.4 Ensaio de Desgaste Abrasivo

Os resultados do ensaio de desgaste abrasivo são apresentados na tabela 10 e mostrados graficamente na figura 44:

Tabela 10 - Valores perda de massa %

Rotas	Tratamento	% perda	Desvio Padrão
A	DT*	0,34	0,07
B	1CR	0,26	0,02
C	24CR	0,24	0,02
D	48CR	0,14	0,01
E	24A24CR	0,15	0,01
F	24AR24C	0,21	0,02
G	R1C	0,16	0,06
H	R24C	0,11	0,01
I	R48C	0,12	0,04

Figura 44 – Gráfico: Média dos valores de desgaste

Os resultados obtidos no ensaio de desgaste mostram que houve uma melhora na resistência ao desgaste em todas as rotas tratadas com o banho criogênico. O tratamento criogênico modifica o comportamento em desgaste, tanto para as amostras com revenido antes do tratamento criogênico como para aqueles onde foi feito depois. Quanto maior o tempo de permanência no banho criogênico, melhor foi a resistência ao desgaste obtida. Entretanto para aqueles em que o revenido foi feito antes do banho criogênico, praticamente não há modificação de comportamento para os tempos de 24 e 48 horas.

A melhora na resistência ao desgaste está atribuída à transformação da austenita retida e a precipitação de finos carbonetos durante o processo criogênico. Todavia, como já relatado anteriormente, o aço AISI H13 possui uma pequena concentração de carbono, tornando a influência desses possíveis carbonetos precipitados com pouca representatividade se comparados aos aços rápidos e aços para trabalho a frio.

Os resultados obtidos não permitem verificar de maneira clara, qual a melhor rota de tratamento térmico para o aço AISI H13, ou seja, aquela que, no conjunto, oferece melhores propriedades das avaliadas neste trabalho. Assim foram construídos gráficos relacionando as propriedades medidas.

Nas figuras 45 a 47 é feito um agrupamento com os resultados dos ensaios mecânicos realizados. Na figura 45 esse agrupamento é realizado para amostras com o tempo de espera na temperatura ambiente, banho criogênico alternado e a condição de base. Nas figuras 46 e 47 têm-se as rotas para o tratamento criogênico antes e após a têmpera comparada com a rota de base.

Figura 45 – Gráfico: Valores dos ensaios mecânicos: rotas E-F

Figura 46 - Valores dos ensaios mecânicos, rotas: A-D

Figura 47 - Valores dos ensaios mecânicos, rotas A, G-I

Para as rotas onde houve tempo de espera de 24 horas (Figura 45), rotas E e F, praticamente não há variações de energia absorvida e nem de dureza. Portanto os valores de K_{IC} que dependem dessas grandezas não se alteram. Entretanto, os valores de desgaste mostram-se sensíveis ao tratamento criogênico, e sensível ao revenido sendo que se executado depois do tratamento criogênico promove melhor desempenho. Evidencia-se que isso é válido somente para as rotas onde houve tempo de espera.

Yun et al. sugeriram que a eficiência do tratamento criogênico seria maior se feita antes do revenido. A estabilização térmica da austenita retida é aumentada no processo de revenimento, tornando mais difícil de ocorrer a sua transformação no subsequente banho criogênico do que se este banho criogênico fosse feito diretamente após a têmpera, o que dificultaria a sua transformação em um tratamento criogênico subsequente. Assim eles apregoam que a melhor condição seria realizar o tratamento criogênico antes do revenido. Eles discutem também que quando o tratamento criogênico é feito logo após a têmpera, a precipitação dos carbonetos ultrafinos podem servir de núcleos para a transformação de precipitados (carbonetos) num revenido posterior. Esses novos carbonetos seriam menores e melhor distribuídos na matriz, reforçando assim a matriz do aço. Aqui vale também a discussão de que os efeitos descritos no tratamento criogênico estão relacionados principalmente a transformação da austenita e a precipitação dos carbonetos ultrafinos. Comparando-se esses efeitos entre aços rápidos ou aços para trabalho a frio e o aço AISI H13, que é um aço para trabalho a quente, a intensidade desses efeitos seria muito maior nos primeiros. Isto acontece em função do alto teor de C presente na composição desses aços que é na faixa de 0,67 a 1,3%C, enquanto que no AISI H13 o teor de carbono fica em torno de 0,37 0,42%C. A presença de mais C potencializaria a formação de carbonetos, promovendo também maior quantidade de austenita retida.

Portanto, os resultados do presente trabalho são inconclusivos com relação ao tratamento criogênico ser realizado antes ou após o revenido. Os resultados de desgaste mostram que as melhores rotas são aquelas que o revenido é feito antes do tratamento criogênico. No caso da tenacidade ao impacto o melhor desempenho encontrado foi para a rota onde o revenido foi feito após o tratamento criogênico

(Figuras 46 e 47). Há ainda a dureza que, para uma hora no banho criogênico, praticamente não há diferença se o revenido é feito antes ou depois.

Assim se buscou uma maneira de avaliar as diferentes rotas, fazendo-se uma classificação e dando-se “notas maiores” para as melhores classificadas no quesito avaliado. Montou-se então a seguinte tabela (Tabela 11):

Tabela 11 – Classificação das rotas tratadas termicamente

Rotas	Trat. Térmico	Dureza	Tenacidade	K_{IC}	Desgaste	Soma Total
A	DT*	9,8	8,5	8,1	7,9	34,3
B	1CR	10	10	10	8,6	38,6
C	24CR	10	8,5	8,1	8,8	35,4
D	48CR	9,6	8,0	8,1	9,7	35,4
E	24A24CR	10	8,8	8,6	9,6	37
F	24AR24C	9,8	8,8	8,6	9,1	36,3
G	R1C	10	8,6	8,6	9,6	36,8
H	R24C	9,8	8,3	8,1	10	36,2
I	R48C	9,8	9,4	9,5	9,9	38,6

Dessa avaliação foi possível verificar que, nas condições do presente trabalho, as rotas B (têmpera + banho criogênico de uma hora + revenido) e I (têmpera + banho criogênico de 48 horas + revenido) foram as que proporcionaram melhor conjunto das propriedades avaliadas.

Entretanto, como o tratamento criogênico possui um alto custo de manutenção de acordo com empresas do ramo de tratamentos térmicos, é mais interessante a rota B, que com apenas uma hora de encharque proporciona resultados muito superiores ao tratamento convencional. A rota G (têmpera + revenido + banho criogênico de uma hora) também é atraente, pois proporciona bons resultados e por ser o banho criogênico realizado após o ciclo convencional, pode ser utilizado por empresas que não possuem um sistema de refrigeração, podendo esse tratamento criogênico ser efetuado por terceiros.

6 CONCLUSÕES

O tratamento criogênico promove a formação de carbonetos ultrafinos tornando a microscopia óptica e a microscopia de varredura insuficiente para a avaliação das amostras após o tratamento criogênico. Para a constatação do tipo de carboneto é necessário a utilização de um microscópio TEM de alta resolução (HR-TEM) que permita a obtenção de imagens com resolução atômica.

No caso do aço AISI H13 comparativamente ao observado na literatura tem menos “sensibilidade” ao tratamento criogênico se comparados aos outros aços, isso se dá a baixa concentração de carbono.

O tratamento criogênico é mais efetivo em promover melhorias na propriedade de resistência ao desgaste.

Das rotas avaliadas, a rota B (têmpera + banho criogênico de uma hora + revenido) e I (têmpera + banho criogênico de 48 horas + revenido) apresentam o melhor conjunto das propriedades avaliadas. Entretanto, devido ao alto custo de manutenção do tratamento criogênico, a rota B é mais interessante, pois apresenta resultados muito superiores ao tratamento convencional com um tempo de permanência de apenas uma hora no banho criogênico. A rota G (têmpera + revenido + banho criogênico de uma hora) também é atraente, pois possibilita a realização do tratamento criogênico por empresas terceirizadas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros propõem-se os seguintes itens:

Verificar a influência do tratamento criogênico nas propriedades de fadiga térmica do aço H13.

Intensificar os estudos com TEM para identificar modificações microestruturais que possam explicar melhor os comportamentos observados.

Realizar ensaios mecânicos de tração para averiguar se há diferenças do tratamento criogênico nesta propriedade.

Realizar ensaios de tensão residual observando se há modificações dessa grandeza em face de diferentes rotas utilizadas.

REFERÊNCIAS

- 1 SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. 2a ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1988.
- 2 TRUCKS, H. E. How cryogenics is used for the treatment of metals. **Manufacturing Engineering**, v. 91, n. 6, p. 54-55, dez. 1983.
- 3 EPRI CENTER OF MATERIALS FABRICATION. **Cryogenic processing of metals**, 1999. Disponível em: <http://my.epri.com/portal/server.pt?Abstract_id=TC-113571>. Acesso em: 23 Janeiro 2010.
- 4 REITZ, W.; PENDRAY, J. Cryoprocessing of materials: a review of current status. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 16, n. 6, p. 829-840, 2001.
- 5 ZURECKI, Z. Cryogenic quenching of steel revisited. **Air Prooducts and Chemicals**, Pensilvania, 2005. Disponível em:<<http://www.airproducts.com/NR/rdonlyres/3433A3DC-1899-4093-A094-9964342C38C0/0/33005019GLB.pdf>>. Acesso em: novembro 2010.
- 6 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8653**: metalografia e tratamentos térmicos e termoquímicos das ligas ferro carbono –terminologia. Rio de Janeiro: 1998.
- 7 KRAUSS, G. **Steels**: heat treatment and processing principles. Ohio: ASM International, 1994.

8 CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 7a ed. Utah: John Wiley & Sons, 2008.

9 H13 TOOL STEEL. **Interloy**. Disponível em: <www.interloy.com>. Acesso em: ago. 2010.

10 WURZBACH, R. N.; De FELICE, W. **Improving component wear performance through cryogenic treatment**. Disponível em: <<http://www.cryoplus.com/pdf/icwptct.pdf>>. Acesso em dez.: 2010.

11 SHIBATA, A.; MORITO, S.; FURUHARA, T.; MAKI, T. **Morphology and crystallography of martensite in ferrous alloys**. 2005. Disponível em: <<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/Maki.ppt>>. Acesso em: 21 out. 2010.

12 VOORT, G. F. V. **Martensite and retained austenite**. Disponível em: <http://www.buehler.com/application_support/MartensiteRetainedAusteniteIHApril2009.pdf>. Acesso em: dez. 2010.

13 ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **The science and engineering of materials**. 3th ed. Boston: PWS Publ, 1994.

14 COLLINS, D. N. Deep cryogenic treatment of tool steels: a review. **Heat Treatment of Metals**, v. 23, n. 2, p. 40-42, 1996.

15 ROBERTS, G. A.; KRAUSS, G.; KENNEDY, R. **Tool steels**. 4th ed. Ohio: ASM, 1980.

16 KONESHLOO, M.; ASL, K. M.; KHOMAMIZADEH, F. Effect of cryogenic treatment on microstructure, mechanical and wear behaviors of AISI H13 hot work tool steel. **Cryogenics**, nov. 2010. In press.

17 MOORE, C. Development of the BOC Ellenite process(cold treatment of metals with liquid nitrogen). Disponível em: <http://www.cryogenictreatmentdatabase.org/article/development_of_the_boc_ellenite_process_cold_treatment_of_metals/>. Acesso em: dez. 2010.

18 CANALE, L. C. F.; MESQUITA, R. A.; TOTTEN, G. E. **Failure analysis of heat treated steel components**. 1ª. ed. Ohio: ASM International, v. 1, 2008.

19 UNIVERSIDADE POLITECNICA DE VALENCIA. **Influência de la temperatura de revenido em la dureza de la martensita de diferentes aceros**. Disponível em: <http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm13/pfcm13_2_2.html>. Acesso em: 21 out. 2010.

20 UDDEHOLM. **Ovar supreme**: catalogo. 6th ed. São Bernardo do Campo: 2005. Catálogo técnico

21 ASM METALS HANDBOOK. **Properties and selection irons, steels and high performance alloys**. 10 th ed. Ohio: ASM International, 1993. v. 1. p. 1779 – 1785.

22 NORTH AMERICAN DIE CASTING ASSOCIATION. **NADCA #207-90**: heat treatment acceptance criteria for pressure die casting dies. EUA: 2006.

23 YOSHIDA, S. Comparativo de processos de tratamentos térmicos de moldes e ferramentas. In: ENCONTRO DA CADEIA DE FERRAMENTAS, MOLDES E MATRIZES, 2004, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABM, 2004.

24 OLEINIK, J. Use of vacuum furnaces in heat treatment. **Metal science and heat treatment**, v. 46, n.11-12, p. 554-558, 2004.

25 HOUGHTON, R. L. Vacuum tempering applications. **Heat Treating Progress**, v.5, p.35-37, August 2005. Disponível em:

<<http://hts.asminternational.org/static/Static%20Files/IP/Magazine/HTP/V005/I05/http00505p035.pdf?authtoken=bbd1eccd95720b5e8374e8e902c075654e04cf94>>.

Acesso em nov.: 2010.

26 SARTORI, C. H.; HORTA, C. M. D. M.; SOUSA, P. A. D. Análise comparativa da influência das características construtivas de diferentes fornos a vácuo na têmpera do aço para trabalho a quente AISI H13. **Revista Ferramental**. Disponível em: <http://www.moldesinjecaoplasticos.com.br/analise_aisi_h13.asp>. Acesso em dez.: 2010.

27 GRION FORNOS INDUSTRIAIS LTDA. Forno a vácuo para têmpera 6 bar. **Grion**. Disponível em: <http://grionfornos.com.br/home-page/vacuho.htm>. Acesso em: dez.: 2010.

28 LESKOVSEK, V.; 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.

29 LESKOVSEK, V.; KALIN, M.; VIZINTIN, J. Influence of deep cryogenic treatment on wear resistance of vacuum heat treated HSS. **Vacuum**, v. 80, n. 6, p. 507-508, 2006.

30 LEVINE, J. Cryoprocessing equipment. **Heat Treating Progress**. Disponível em: <<http://www.metal-wear.com/Heat%20Treating%20Progress%20Article.htm>> Acesso em dez.: 2010.

31 MOLINARI, A.; PELLIZZARI, M.; GIALANELLA, S.; STRAFFELINI, G.; STIASNY, K. H. Effect of deep cryogenic treatment on the mechanical properties of tool steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 118, n. 5, p. 350-355, 2001.

32 COLLINS, D.; DOMER J. Deep cryogenic treatment of a D2 cold-work tool steel. **Heat Treatment of Metals**, v. 3, p. 71-74, 1997. Disponível em: <http://www.cryogenictreatmentdatabase.org/article/deep_cryogenic_treatment_of_a_d2_cold_work_tool_steel/>. Acesso em dez.:2010.

33 YUN D., XIAOPING L., HONGSHEN X. Deep cryogenic treatment of high speed steel: microestrutura and mechanism. **International Heat Treatment and Surface Engineering**, v. 2, n.2, p. 80-84, 2008.

34 BOWES, R. G. Theory and practice of sub-zero treatment of metals. **International Heat Treatment and Surface Engineering**, v. 2, n. 2, p. 76-79, 2008.

35 YILDIZ, Y.; NALBANT, M. A review of cryogenic cooling in machining processes. **International Journal of Machine Tools & Manufacture** , v. 48, n. 9, p. 947-964, 2008.

36 YUN, D.; XIAOPING, L.; HONGSHEN, X. Deep criogenic treatment of high-speed steel and its mechanism. **Heat Treatment of Metals**, v. 3, p.55-59, 1998. Disponivel em:

<http://www.cryogenictreatmentdatabase.org/article/deep_cryogenic_treatment_of_high-speed_steel_and_its_mechanism/>. Acesso em: dez.: 2010.

37 MENG, F.; TAKASHIRA, K.; AZUMA, R.; SOHMA, H. Role of Eta-carbide precipitations in the wear resistance improvements of Fe-12-Cv-Mo-V-1.4C. **ISIJ International**, v. 34, n. 2, p. 205-210, 1994.

38 KAMODY, D. J. Using deep cryogenics to advantage. **Advance Materials & Processes**, v. 10, p. 215-218, 1998.

39 PELLIZZAR, M.; MOLINARI, A.; GIALANELLA, S.; STRAFFELINI, G. Effetto del trattamento criogenico sulle proprieta microstrutturali dell'acciaio AISI H13. **La Metallurgia Italiana**, v. 93, n. 1, p. 21-27, 2001.

40 The effects of criogenic tempering on tool steels. **Nitrofreeze Cryogenic Services**. Disponivel em: <<http://www.nitrofreeze.com>>. Acesso em: 30 nov. 2010.

41 MOORE, K.; COLLINS, D. N. Cryogenic treatment of three heat-treated tool steels. **Key Engineering Materials**, v. 86-87, p. 47-54, 1993.

42 PELLIZZARI, M.; MOLINARI, A. The application-oriented heat treatment of tool steels. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 24, n. 7-8, p. 723-728, 2009.

43 COLLINS, D. N. Cryogenic treatment os tool steels. **Advanced Materials & Process**, v. 1564, n. 6, p. H23-H29, 1998.

44 PELLIZZARI, M. **Influence of deep cryogenic treatment on the heat treatment of steel and selected non ferrous alloys**. NEW CHALLENGES IN HEAT TREATMENT AND SURFACE ENGINEERING, 2009 Dubrovnik: **Anais...** Dubrovnik:. 2009. p. 287-295.

45 PAULIN, P. Cold cuts. **Cutting Tool Engineering**, p. 61-66, ago. 1992.
Disponível em:< http://www.cryogenictreatmentdatabase.org/article/cold_cuts/> .
Acesso em: dez.: 2010

46 HUANG, J. Y. et al. Microstructure of cryogenic treated M2 tool steel. **Materials Science & Engineering**, v. 339, n. 1-2, p. 241-244, 2003.

47 MENG, F.; TAGASHIRA, K.; SOHMA, H. Wear resistance and microstruture of cryofenic treated Fe-1.4Cr-1C bearing steel. **Scripta Metallurgia et Materialia**, v. 31, n. 7, p. 865-868, 1994.

48 ŁATAŚ, Z.; CISKI, A.; SUCHMANN, P. Cryogenic treatment of hot forging dies. In: IFHTSE, 15.; SMT Congress, 20., 2006. Viena. **Anais...** Vienna, 2006.

49 FRANJO, C. et al. **Effect of Deep Cryogenic Treatment on Tribological Properties of PM S390 MC High Speed Steel**. New Challenges in Heat Treatment and Surface Engineering. Dubrovnik: [s.n.]. 2009. p. 135-142.

50 SARTORI, C. H. **Influência dos tratamentos térmicos e tratamentos criogênicos na tenacidade do aço rápido AISI M2**. 2009. 141 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

51 MILLER, P. C. Cryogenics: deep cold solves heat-treat problems. **Tooling & Production**, p. 82, fev. 1980. Disponível em: <
http://www.cryogenictreatmentdatabase.org/article/cryogenics_deep_cold_solves_heat_treat_problems/>. Acesso em: dez. 2010.

52 PAULIN, P. Mechanism and applicability of heat treating at cryogenic temperatures. **Industrial Heating**, ago. 1992. Disponível em:<
http://www.cryogenictreatmentdatabase.org/article/mechanism_and_applicability_of_heat_treating_at_cryogenic_temperatures/>. Acesso em: dez. 2010.

53 KARPOV, L. P. Treatment of metals in liquid nitrogen with subsequent "rest" at room temperature. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 38, n. 3, p. 125-127, 1996.

54 BARRON, R. F. Cryogenic treatment of metals to improve wear resistance. **Cryogenics**, v. 22, n. 8, p. 409-413, 1982.

55 LAL, D. M.; RENGANARAYANAN, S.; KALANIDHI, A. Cryogenic treatment to augment wear resistance of tool and die steels. **Cryogenica**, v. 41, n. 3, p. 149-155, 2001.

56 YEN, P. L.; KAMODY, D. J. Formation of fine eta carbides in special cryogenic and tempering process - key to improved properties of alloy steels. **Industrial Heating**, v. 44, n. 1, p. 40-44, 1997.

57 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 140 -07**: standard hardness conversion tables for metals relationship among brinell hardness, vickers hardness, rockwell hardness, superficial hardness, knoop hardness, and scleroscope hardness. USA: 2007.

58 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Designation **ASTM E 23-04**: standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials. West Conshohocken: 2005. v. 03.01, p. Sec. 3.

59 BANNANTINE, J. A.; COMER, J. J.; HANDROCK, J. L. **Fundamentals of metal fatigue analysis**. Rio de Janeiro: Pretince-Hall do Brasil, Ltda, 1990. v. 1.

60 LESKOVSEK, V. Correlation between the K-ic, the HRc and charpy V-notch test results for H11/H13 hot-work steels at room temperature. **Steel Research International**, v. 79. n. 4, p. 306-313, 2008.

61 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G99-90**: standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus. Philadelphia: 1990. p. 387-391.

62 MORAIS, R. F. D. **Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão do aço SAE5115 microligado ao nóbio para cementação em altas temperaturas.**

2002. 65 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2002.

63 PADILHA, A. F. Microscopia eletrônica de transmissão. **PMI-2201 Microscopia Eletrônica de Transmissão**, São Paulo. Disponível em: <
http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf>.

Acesso em dez.: 2010.

64 PORTLAND STATE UNIVERSITY. **Center for electron microscopy and nanofabrication.** Disponível em: <<http://www.emc.pdx.edu/TecnaiF20.php>>. Acesso

em: 25 out. 2010.

65 XIE, Z. L.; LIU, Y.; HÄNNINEN, H. Stabilization of retained austenite due to partial martensitic transformations. **Acta Metallurgia et Materialia**, v. 42, n. 12, p. 4117-4133, dez. 1994.

66 STRATTON, P.; HENRIK, C. Retained austenite stabilization. **Heat treatment progress**, p. 45-47, jul. 2009. Disponível em: <

http://www.gearsolutions.com/media/uploads/assets/PDF/Articles/July_09/0709_HT_P.pdf>. Acesso em 2010.

67 VALES, S. S.; CESCHIN, L.; CANALE, L. C. F. Estudo da influência de banhos criogênico e sub-zero nas propriedades mecânicas do aço AISI H13. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 64., 2009, Belo Horizonte. **Anais ...** Belo Horizonte:Expominas, 2009.

68 FARINA, M. **Uma introdução à microscopia eletrônica de transmissão.** São Paulo: Livraria da Física, 2010.