

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE-FURG
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**INFLUÊNCIA DO TEMPO EM CRIOGENIA NA MICROESTRUTURA DO AÇO
AISI D2
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

GABRIEL FUSCALD SCURSONE

RIO GRANDE, RS

2021

GABRIEL FUSCALD SCURSONE

**INFLUÊNCIA DO TEMPO EM CRIOGENIA NA MICROESTRUTURA DO AÇO
AISI D2**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande-FURG como requisito para obtenção do título de “Mestre em Engenharia Mecânica” – Área de Concentração: Engenharia de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Luciano Volcanoglo Biehl
Coorientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Costa Pereira da Cunha.

RIO GRANDE-RS

Ficha Catalográfica

S437i Scursone, Gabriel Fuscald.
Influência do tempo em criogenia na microestrutura do aço AISI D2
/ Gabriel Fuscald Scursone. – 2021.
90 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande –
FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica,
Rio Grande/RS, 2021.

Orientador: Dr. Luciano Volcanoglo Biehl.

Coorientador: Dr. Pedro Henrique Costa Pereira da Cunha.

1. Engenharia Mecânica 2. AISI D2 3. Tratamento criogênico
profundo 4. Austenita retida 5. Aço ferramenta 6. Precipitação de
carboneto I. Biehl, Luciano Volcanoglo II. Cunha, Pedro Henrique
Costa Pereira da III. Título

CDU 669.1



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
PPMec



Ata nº **10/2021** da Defesa de Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG. Aos vinte e um dias do mês de dezembro de dois mil e vinte e um, foi instalada a Banca de Defesa de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, às oito horas e trinta minutos, online via web conferência, a que se submeteu o mestrando **GABRIEL FUSCALD SCURSONE**, nacionalidade brasileira, dissertação ligada a Linha de Pesquisa Soldagem e Materiais, com o seguinte título: **INFLUÊNCIA DO TEMPO EM CRIOGENIA NA MICROESTRUTURA DO AÇO AISI D2**. Referendado pela Câmara Assessora do Curso, os seguintes Professores Doutores: Luciano Volcanoglo Biehl, Pedro Henrique Costa Pereira da Cunha, Jorge Luis Braz Medeiros e José de Souza. Analisando o trabalho, os Professores da Banca Examinadora o consideraram:

1. Luciano Volcanoglo Biehl: _____ APROVADO
2. Pedro Henrique Costa Pereira da Cunha: _____ APROVADO
3. Jorge Luis Braz Medeiros: _____ APROVADO
4. José de Souza: _____ APROVADO

Foi concedido um prazo de 30 dias para a candidata efetuar as correções sugeridas pela Comissão Examinadora (anexo) e apresentar o trabalho em sua redação definitiva, sob pena de não expedição do Diploma. A ata foi lavrada e vai assinada pelos membros da Comissão.

Assinaturas:

Documento assinado digitalmente
gov.br Luciano Volcanoglo Biehl
Data: 21/12/2021 09:42:51-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

1. _____
CPF: 575.195.100-00

Documento assinado digitalmente
gov.br PEDRO HENRIQUE COSTA PEREIRA DA CUNHA
Data: 21/12/2021 09:58:48-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

2. _____
CPF: 985.887.370-00

Documento assinado digitalmente
gov.br JORGE LUIS BRAZ MEDEIROS
Data: 21/12/2021 10:15:29-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

3. _____
CPF: 588.871.210-87



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
PPMec



Documento assinado digitalmente
gov.br JOSE DE SOUZA
Data: 21/12/2021 10:35:35-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

4. _____

CPF: 914.626.140-00

Documento assinado digitalmente
gov.br GABRIEL FUSCALD SCURSONE
Data: 21/12/2021 10:58:43-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

GABRIEL FUSCALD SCURSONE: _____

DEDICATÓRIA

Dedico

A minha filha Antonella

Às minhas afilhadas Alice, Luana e Clara

Ao meu irmão Adrian e ao meu sobrinho Miguel

À minha avó Irma Canez Scursone (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

A minha filha Antonella e a minha namorada Rayanne Luara pela paciência, compreensão e ajuda nos momentos difíceis desta caminhada com incentivo à educação e pelo apoio no desenvolvimento de todas as etapas deste trabalho.

A minha mãe Maria de Fátima Fuscald, ao meu pai, Hélio Scursone, aos meus irmãos Adrian Scursone e Ana Teresa Scursone, e também a toda a minha família por todo incentivo que me deram ao longo de todo o mestrado.

Ao Professor Doutor Pedro Henrique Costa Pereira da Cunha pela confiança em mim depositada.

Aos professores Doutor Luciano Volcanoglo Biehl e Doutor Jorge Luis Braz Medeiros por todas as oportunidades e conhecimentos transmitidos com muita inspiração ao longo de todos esses anos.

Ao amigo Msc. Hektor Borges que foi essencial e excepcional para a conclusão desta pesquisa.

À empresa Aços Favorit Distribuidora Ltda por viabilizar o aço dessa pesquisa.

À FURG e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida e por acreditarem no meu potencial e fazerem meu sonho se tornar realidade.

A colaboradora de graduação Maynelli Lopes Cunha por todo auxílio, empenho e brilhante vontade em aprender.

Aos queridos colegas Msc. Jorge Badin, Msc. Tamara Gibon e Malcolm Angus.

Ao colaborador Diego da Costa Cabrera e todo o pessoal do CIA com o trabalho no tratamento criogênico na Universidade Federal do Rio Grande.

Aos colaboradores do CEME-SUL da FURG.

A todos amigos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta dissertação.

A Deus por tudo.

RESUMO

Este estudo apresenta resultados experimentais relacionados ao efeito de diferentes tempos (8, 16, 24h) no tratamento criogênico profundo (TCP) na microestrutura e propriedades mecânicas (natureza, morfologia, dureza, e comportamento de partículas de carbonetos) do aço AISI D2. A temperatura de resfriamento utilizada envolve o resfriamento do material até a temperatura do nitrogênio líquido (-196 ° C). Na presente investigação, a ênfase específica é direcionada para revelar a influência do tempo de tratamento criogênico profundo na variação do conteúdo dos carbonetos estabelecendo suas correlações com a microdureza. As microestruturas das etapas com criogenia exibem uma distribuição não uniforme de carbonetos primários grandes (CPG) dendríticos e uma distribuição uniforme de carbonetos secundários pequenos (CSP) quase esféricos em matriz de martensítica. Conseqüentemente, o TCP formou novos carbonetos pequenos secundários que auxiliaram no aumento da dureza das amostras. Assim, o número de Carbonetos/mm² totais aumenta ao decorrer do TCP-8, TCP-16 e TCP-24. No entanto, à medida que o tempo de criogenia aumenta, a quantidade de carbonetos primários grandes decresce. Para a etapa II (tratamento convencional), obteve-se microdureza de 5,15 % maior do que a etapa I (processo de têmpera). A etapa III (TCP-8) observa-se um aumento de 7,98 % de dureza ao comparar com a etapa convencional. A etapa IV (TCP-16) encontra-se um aumento de 9,78% da microdureza relacionado com a etapa II (convencional). Para a etapa V (TCP-24) observa-se um aumento de 12,26% de dureza comparando-se com a etapa convencional. Logo, a formação dos carbonetos secundários, sua quantidade, tamanho ou distribuição estão intimamente ligados ao tempo de encharque criogênico. À medida que o tempo de espera na temperatura criogênica aumenta, o número de carbonetos secundários pequenos aumentam com a redução de seus correspondentes tamanhos. O TCP propiciou uma melhor homogeneidade na distribuição de carbonetos no aço ferramenta AISI D2. Foi possível confirmar a presença de austenita retida em todas as etapas. Embora, observa-se pelo fluxograma uma menor presença de γ_R ao decorrer dos ciclos com o aumento do TCP. As amostras da etapa TCP-24 obtiveram distribuição de carboneto significativamente mais uniforme em comparação com as amostras dos outros ciclos. No TCP-24 uma grande quantidade de pequenos carbonetos foi produzida. Pode-se concluir que o TCP-24 é um método eficaz para precipitação de carboneto mais fina, homogênea e distribuída.

Palavras-chave: AISI D2, tratamento criogênico profundo, austenita retida, aço ferramenta, precipitação de carboneto.

ABSTRACT

This study examines the microstructure and mechanical properties (nature, morphology, hardness, and behavior of carbide particles) of AISI D2 steel when exposed to deep cryogenic treatment (DCT) for different periods of time (8, 16, 24h). The material was cooled to the temperature of liquid nitrogen (-196 °C). Specific emphasis is directed towards revealing the influence of deep cryogenic treatment on the variation of the content of carbides, while establishing their correlation with microhardness. The microstructures of the different cryogenic steps exhibit a non-uniform distribution of dendritic large primary carbides (LPC) and a uniform distribution of nearly spherical small secondary carbides (SSC) in a martensitic matrix. Consequently, DCT formed new small secondary carbides that helped to increase the hardness of the samples. Thus, the total number of Carbides/mm² increases during DCT -8, DCT -16 and DCT-24. However, as cryogenic time increases, the amount of large primary carbides decreases. Stage II (conventional treatment), yielded a microhardness 5.15% greater than stage I. Stage III (DCT -8) showed an increase of 7.98% in hardness when compared to the conventional stage. Stage IV (DCT -16) had a 9.78% increase in microhardness related to stage II (conventional). For cycle V (DCT -24) there is a 12.26% increase in hardness compared to the conventional stage. Therefore, the formation of secondary carbides, their quantity, size, or distribution are closely linked to the cryogenic soaking time. As the time held at cryogenic temperature increases, the number of small secondary carbides increases with their corresponding size reduction. DCT provided a better homogeneity in the distribution of carbides in the AISI D2 tool steel. It was possible to confirm the presence of retained austenite at all stages. However, shows that there is a smaller presence of γ_R during the cycles with the increase of DCT. The samples from step DCT -24 had a significantly more uniform carbide distribution when compared to samples from the other cycles. In DCT -24 a large number of small carbides were produced. It can be concluded that DCT -24 is an effective method for more homogeneous and distributed carbide precipitation.

Keywords: AISI D2, cryogenic Process, retained austenite, tool steel, carbide precipitation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curvas de revenimento para tratamento convencional versus tratamento criogênico. a) Temperatura (austenitização) = 980 °C. b) Temperatura (austenitização) = 1080 °C.....	26
Figura 2 - Efeito do teor de carbono na temperatura inicial martensítica (Ms) e temperatura final martensítica (Mf).....	27
Figura 3 - a) Efeito do tempo de mantimento a -196 ° C na contagem de carbonetos em aço ferramenta D2 após a austenitização a diversas temperaturas. b) Efeito da temperatura criogênica na contagem de carbonetos na ferramenta D2 aço, após austenitização a diversas.	31
Figura 4 - MEV em (a) Tratamento convencional, (b) Tratamento criogênico profundo em 36 horas. (γ_R : austenita Retida; CSG: carbonetos secundários grandes; CSP: carbonetos secundário pequeno.....	33
Figura 5 - Transformação da austenita retida em martensita	34
Figura 6 - Resultados dos testes de a) Microdureza Vickers AISI das amostras D2. b) Contagem de carbonetos/mm ² para diferentes tratamentos térmicos	36
Figura 7 - a) O efeito do TCP na austenita retida por uma temperatura de austenitização de 1070°C. b) O efeito do revenimento na % de austenita retida por duas temperaturas austenitizantes.....	38
Figura 8 - Amostras de tratamento criogênico profundo exibindo CSP e CSG	40
Figura 9 - comportamento dos carbonetos em relação à condição de tratamento. Condição 1: apenas temperado. Condição 2: Temperado e criogenia. Condição 3: Temperado, criogenia e 01 revenimento. Condição Condição Condição 4: Temperado e 03 Revenimentos.	41
Figura 10 - Fluxograma do tratamento térmico aplicado no presente estudo	44
Figura 11 - Fluxograma de avaliação dos resultados	45
Figura 12 - Representação dos corpos de prova circular produzido para a pesquisa	46
Figura 13 - Etapa II da serie de experimentos	49
Figura 14 - Etapas III, IV e V série de experimentos com criogenia	50
Figura 15 - Difratoograma com diferentes condições de tratamento subzero usando radiação Mo $K\alpha$ de um aço AISI D2	52
Figura 16 - Micrografia com MO da microestrutura inicial do aço ferramenta AISI D2 (condição recozida) com aumento de 1.000x. Mostrando os carbonetos primários grandes (CPG) e os carbonetos secundários grandes (CSG) e carbonetos secundários pequenos (CSP).....	55
Figura 17 - Microestrutura da etapa I (somente temperada) pelo MEV em quatro ampliações. Mostrando os	57

Figura 18 - Difratoograma do aço ferramenta AISI D2 austenitizado a 1020°C e resfriado em óleo. Mostrando a presença de austenita no pico (111) e a presença de ferrita nos demais picos (110), (200) e (211)	58
Figura 19 - Etapa II: microestrutura do aço AISI D2 austenitizada a 1020°C e resfriado em óleo com triplo revenimento na temperatura de 480°C pelo MEV, ataque Vilella 40s	60
Figura 20 - Etapa II: microestrutura do aço AISI D2 austenitizada a 1020°C e resfriado em óleo com triplo revenimento na temperatura de 480°C, ataque Vilella 40s	61
Figura 21 - Microestrutura do aço AISI D2 para a etapa III. Mostrando os carbonetos primários grandes (CPG) e os carbonetos secundários grandes (CSG) e carbonetos secundários pequenos(CSP)	63
Figura 22 - Etapa III: microestrutura do aço AISI D2 austenitizada a 1020°C. Têmpera + TCP para 8h + Revenimento, ataque Vilella 40s	64
Figura 23 - Etapa IV: microestrutura do aço AISI D2 austenitizada a 1020°C Têmpera + TCP para 16h + Revenimento, ataque Vilella 40s	65
Figura 24 - Etapa V: microestrutura do aço AISI D2 austenitizada a 1020°C e resfriado em óleo, Têmpera + TCP para 16h + Revenimento, ataque Vilella 40s. Mostrando os carbonetos aglomerados decorridos dos processos de tratamentos térmicos.....	67
Figura 25 - Etapa V: microestrutura do aço AISI D2 austenitizada a 1020°C e resfriado em óleo Têmpera + TCP para 16h + Revenimento, ataque Vilella 40 s	68
Figura 26 - Sequência utilizada para determinação da fração de carbonetos com o uso do programa Image J. (a) imagem binária; (b) imagem mostrando os carbonetos maiores que 5µm; (c) máscara mostrando os carbonetos com tamanhos entre 1-5µm; (d) máscara mostrando os carbonetos com tamanhos entre 0,1-1µm.	69
Figura 27 - Número de Carbonetos/mm ² para cada etapa presente na pesquisa exibindo os carbonetos primários grandes, carbonetos secundários grandes e carbonetos secundários pequenos. Ciclo I: Têmpera, Ciclo II: tempera e triplo revenimento. Ciclo III: TCP-8. Ciclo IV: TCP-16. Ciclo V: TCP-24.	71
Figura 28 - Número de Carbonetos/mm ² totais para diferentes etapas presente na pesquisa relacionando o ciclo térmico analisado.	73
Figura 29 - Imagem com o MEV para a etapa I utilizando a resolução Magenta do <i>Software ImageJ</i> para o sombreamento dos carbonetos.	73
Figura 30 - Média dos valores da microdureza Vickers para as amostras do aço AISI D2 após tratamentos térmicos.....	75

Figura 31 - Padrões de difração extraídos para as amostras. A - Difratoograma da etapa II. B – Difratoograma da etapa TCP-8. C – Difratoograma da etapa TCP-16. D – Difratoograma da etapa TCP-24	77
Figura 32 - Referência utilizada	87
Figura 33 - Distribuição artigo qualis.....	88
Figura 34 - Anos de publicação dos artigos da presente pesquisa	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos aços ferramenta.....	21
Tabela 2 - Faixa de composição química do aço ABNT D2	22
Tabela 3 - Típica porcentagem em volume de microestruturas em aço AISI D2 após tratamento de têmpera.....	25
Tabela 4 - Relevantes carbonetos nos aços ferramenta e sua estrutura cristalina	29
Tabela 5 - Aumento da % de carbonetos 220nm – 350nm em relação a condição inicial	41
Tabela 6 - Identificação dos tratamentos térmicos das amostras da presente pesquisa.....	48
Tabela 7 - Procedimento de revenimento no presente experimento.....	54
Tabela 8 - Composição química média da amostra	55
Tabela 9 - Média da dureza do aço ferramenta no estado inicial como recebido.....	56
Tabela 10 - Dureza na escala HV0.3 das amostras da etapa I - IV	74
Tabela 11 - Artigos pela classificação Scopus	87

LISTA DE ABREVIATURAS

A _f	Temperatura Final da Fase Austenítica
A _s	Temperatura Inicial da Fase Austenítica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AIISI	American Iron and Steel Institute
AT	Alívio de Tensões
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CFC	Cúbico de Face Centrada
CP	Carbonetos primários
CS	Carbonetos Secundários
CSG	Carboneto Secundário Grande
CSP	Carboneto Secundário Pequeno
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Energy-dispersive spectroscopy
HCl	Ácido clorídrico
HRC	Hardness Rockwell C
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
M _s ou M _i	Temperatura de Início de Transformação Martensítica
M _f	Temperatura Final de Transformação Martensítica
SAE	Society of Automotive Engineers
T	Tratamento térmico de Têmpera
TC	Tratamento Criogênico
TCP	Tratamento Criogênico Profundo
TSZ	Tratamento Subzero
V _v	Fração Volumétrica
R	Tratamento térmico de Revenimento
RR	Duplo tratamento térmico de Revenimento

LISTA DE SÍMBOLOS

α'	Martensita
γ	Austenita
γ_R	Austenita Retida
F_{e_3C}	Cementita
η	Carboneto Eta
Å	Angstrom
gf	Grama Força
HV	Dureza Vickers
kgf	Quilograma Força
nm	Nanometro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Objetivo Geral	19
1.2	Objetivos Específicos	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	Aço Ferramenta	20
2.1.1	Aço ferramenta para trabalho a frio AISI D2	21
2.2	Tratamentos térmicos em aço ferramenta.....	23
2.3	Processo de Têmpera	24
2.4	Martensita	26
2.5	Carbonetos	28
2.6	Austenita retida.....	32
2.6.1	Transformação da Austenita Retida	34
2.7	Tratamento Criogênico	36
2.8	Processo de Revenimento	37
2.8.1	Precipitação de Carbonetos Secundários	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	Materiais Utilizados.....	43
3.2	Planejamento Experimental.....	43
3.3	Corpos de Prova	45
3.4	Metalografia.....	46
3.5	Caracterização Microestrutural.....	46
3.6	Tratamentos Térmicos	48
3.7	Ensaio de Microdureza	50
3.8	Análise de Fase por Difração de Raios-x	51
3.9	Tratamento Criogênico	53
3.10	Revenimento	53
4	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	55
4.1	Análise de Processo de Têmpera no aço AISI D2 (etapa I)	56
4.2	Análise Microestrutural	59
4.2.1	Processo Convencional (etapa II)	59
4.3	Processos com TCP	62
4.3.1	Etapa III da pesquisa (TCP 8hrs).....	62
4.3.2	Etapa IV da pesquisa (TCP 16hrs)	64

4.3.3	Etapa V da pesquisa (TCP 24 horas).....	66
4.4	Quantificação de Carbonetos em Programas Analisadores de Imagens.....	69
4.5	Análise do ensaio de dureza	74
4.6	Análise de Fases por Difração de Raios-x.....	76
5	CONCLUSÕES	79
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
7	REFERÊNCIAS	82
7.1	REFERÊNCIAS NOMINAIS	82
7.2	REFERÊNCIA POR ESTRATO.....	87
7.3	REFERÊNCIAS POR QUALIS.....	87
7.4	REFERÊNCIAS POR DATA DOS ARTIGOS	88

1 INTRODUÇÃO

Os relojoeiros suíços costumavam armazenar peças de relógios de alto desgaste – como engrenagens, em cavernas de altas montanhas para permitir condicionamento a frio e melhorar a resistência ao desgaste, deixando-as, assim, mais resistentes. As peças eram frequentemente deixadas do lado de fora, no frio, durante meses ou até anos, para envelhecer e estabilizar (MARK, 1992).

O tratamento térmico criogênico é um processo suplementar que é realizado em aços, de modo a obter uma maior dureza e resistência ao desgaste. Dessa forma, esse tratamento é feito após a têmpera e antes do procedimento de revenimento. É importante mencionar que os aços para ferramentas de trabalho a frio fazem parte do grupo de aços mais famoso por realizar esse tratamento. Conseqüentemente, esses aços são comumente usados em matrizes e ferramentas de produções cuja maior dureza e resistência ao desgaste são os principais fatores na escolha do tratamento térmico. Portanto, esforços contínuos estão sendo direcionados para o desenvolvimento de novos materiais, assim como atualizar os materiais existentes variando o rumo de processamento dos componentes de engenharia com uma vida útil mais longa (TYSHCHENKO *et al.*, 2010; DAS *et al.*, 2010; AKHBARIZADEH; SHAFYEI; GOLOZAR, 2009).

Atualmente, o tratamento criogênico profundo é um processo adicional ao tratamento térmico convencional dos aços ferramenta. Essa técnica foi provada ser eficiente nas propriedades dos materiais, como aços (inoxidáveis, ferramenta, rápidos), polímeros, cerâmicos, cobre e alumínio. À vista disso, esse método melhora a abrasão, erosão, resistência à corrosão e durabilidade dos materiais (PIRTOVŠEK; KUGLER; TERČELJ, 2013; ZHIRAFAR; REZAEIAN; PUGH, 2007).

Nesse método, as amostras são resfriadas gradualmente até uma temperatura entre -125°C e -196°C. Sendo assim, geralmente envolvem resfriamento para temperatura do nitrogênio líquido (-196°C) mantendo-a durante um longo período de tempo. Depois, são deixadas para que retornem naturalmente e gradualmente a temperatura ambiente. (LI; WU; 2015; GILL *et al.*, 2011; AKHBARIZADEH; SHAFYEI; GOLOZAR, 2009; DAS; RAY; DUTTA, 2008).

Diversos pesquisadores como Sonar *et al.* (2018), Chen e Cui (2017), Singh, Gill e Dogra (2017), Podgornik *et al.* (2016), Nanesa, Bougakoff e Jahazi (2016), Das, Dutta e Ray (2009) concentraram sua atenção em estudos tentando aumentar a eficiência dos aços

ferramentas através da criogenia. Mais cientistas como Nanasa, Jahazi (2014), Das, Dutta e Ray (2013), Das, Dutta e Ray (2010b), Das, Ray e Dutta (2008) concordam com a melhoria na dureza e resistência ao desgaste após tratamento criogênico do aço ferramenta AISI D2.

Alguns pesquisadores realizaram o efeito de mudança dos parâmetros criogênicos do processo e suas influências nas propriedades mecânicas e de desgaste relacionando diversos tempos de criogenia em aço AISI D2 (OPPENKOWSKI; WEBER; THEISEN, 2010; DAS; DUTTA; RAY, 2013; DAS; DUTTA; RAY, 2010b; DAS *et al.*, 2009; SURBERG; STRATTON; LINGENHÖLE, 2008).

A utilização do procedimento de tratamento criogênico profundo utilizando o aço ferramenta temperado e revenido aumenta a dureza, reduz o consumo das ferramentas e o tempo de inatividade dos equipamentos montados, levando a reduções de custos á cerca de aproximadamente 50% em economia (Kalsi *et al.*, 2010).

É importante ressaltar que o uso de nitrogênio líquido no tratamento criogênico é ecologicamente correto e não é perigoso. Sendo assim, contempla alguns dos 17 objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU (energia limpa e acessível; trabalho decente e crescimento econômico; consumo e produção sustentáveis; indústria, inovação e infraestrutura; parcerias e meios de implementação), que é um apelo global para acabar com a pobreza, proteger o meio ambiente e o clima, além de garantir que as pessoas, em todos os lugares, possam desfrutar de paz e de prosperidade. Dessa forma, são objetivos para os quais as Nações Unidas estão contribuindo afim de que possamos atingir a agenda 2030 no Brasil. Dentre esses objetivos dessa pesquisa destaca-se: a energia limpa e acessível, o trabalho decente e crescimento econômico, a indústria, a inovação e infraestrutura, consumo e produção sustentáveis e parcerias e meios de implementação.

Relatam Singh, Gill e Dogra (2017) que o futuro do tratamento criogênico na indústria é brilhante e sugerem incorporá-lo como um passo integral no processo convencional de tratamento térmico. Em termos práticos, obtiveram uma redução de custo cerca de 3,5% da receita anual e aproximadamente 60% de aumento da produção relatado após o tratamento criogênico em equipamentos AISI D2.

A motivação para este trabalho está relacionada com a melhoria das propriedades do aço ferramenta AISI D2 com introdução no tratamento criogênico de uma maneira que seja viável à sua aplicação na indústria.

Como justificativa, o estudo busca propiciar o melhor entendimento da influência do tempo da temperatura criogênica na microestrutura e dureza do aço D2, uma vez que esse

aço ferramenta é extremamente utilizado em processos de conformação mecânica a frio. Portanto, foi realizado em 8 hrs, 16hrs e 24hrs em temperatura de -196°C e revenimento de 480°C por 120min analisando suas variáveis. Portanto, esta investigação visa examinar os efeitos da criogenia em aços ferramenta com tempo de tratamento criogênico profundo visando observar (a) as características, o tamanho, a morfologia e a distribuição das partículas de carboneto na microestrutura para revelar os mecanismos e (b) a dureza resultante.

1.1 Objetivo Geral

A finalidade principal da pesquisa é avaliar o efeito das variáveis envolvidas no ciclo de tratamento térmico do aço AISI D2 com diferentes combinações de tempo e temperatura. Dessa forma, relacionar o efeito da criogenia na microestrutura do aço AISI D2 e a relação do tratamento criogênico profundo.

1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- Avaliar o efeito da morfologia, comportamento e partículas de carbonetos envolvidas no ciclo do tratamento térmico do aço AISI D2 contendo as etapas criogênicas;
- Realizar a caracterização microestrutural do Aço AISI D2, determinando a contagem de carbonetos e a redução de austenita retida;
- Quantificar a distribuição de carbonetos primários em função do tempo de criogenia;
- Quantificar a distribuição de carbonetos secundários em função do tempo de criogenia;
- Avaliar a influência do tempo de criogenia (8, 16 e 24 horas) na microdureza;
- Relacionar a variação do tempo de criogenia (8, 16 e 24 horas) para avaliação da quantidade de carbonetos secundários pequenos ao final do processo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A revisão bibliográfica apresenta as principais literaturas e o estado da arte para o tratamento criogênico do aço ferramenta para trabalho a frio AISI D2.

Destaca-se que na fundamentação teórica encontram-se diversos projetos e pesquisas com ensaios referentes às propriedades para o ciclo térmico deste aço, sua microestrutura e transformações de fases.

2.1 Aço Ferramenta

Aços para ferramentas são as ligas usadas para fabricar ferramentas, matrizes e moldes que formam e cortam outros materiais, incluindo aços, metais não ferrosos e plásticos (ROBERT; KRAUSS; KENNEDY, 1998).

Primeiramente, dentre os elementos presentes, o Carbono (C) é formador do campo eutético na solidificação e endurecimento da martensita na têmpera e está relacionado com a precipitação de carbonetos para o endurecimento secundário no decorrer do revenimento. Por conseguinte, o cromo (Cr) é o principal elemento de liga, mesmo com um alto teor não é suficiente para a formação de filme passivo e estável como nos aços inoxidáveis, devido ao fato de que a porcentagem desse elemento está na forma de carbonetos. Sendo assim, o cromo também é o responsável pela formação do campo eutético na solidificação e pela precipitação de carbonetos no endurecimento secundário no decurso do revenimento. (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017).

Em segunda estância, o Vanádio (V) e o Molibdênio (Mo) são responsáveis pela precipitação de carbonetos no endurecimento secundário durante o revenimento e contraem o campo austenítico sendo estabilizadores da ferrita. Em contrapartida, o Manganês (Mn) aumenta a temperabilidade e o limite de resistência à tração, com diminuição insignificante da tenacidade. Logo, o Silício (Si) acrescenta o limite de resistência à tração e o limite de escoamento dos aços ferramentas, com uma pequena diminuição da tenacidade (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017).

Os aços para ferramentas são ligas de carbono ou aços rápidos, capazes de serem endurecidos e temperados. Eles geralmente são fundidos em fornos elétricos e são produzidos sob própria forma de ferramenta prática para atender seus requisitos especiais. Sendo assim, eles podem ser usados em certas ferramentas manuais ou em dispositivos mecânicos para

cortar, moldar e formar materiais em quaisquer temperaturas normais ou elevadas (ROBERT; KRAUSS; KENNEDY, 1998).

O sistema SAE/AISI classifica os diversos tipos de aços ferramenta e os agrupa por similaridade de composição química, identificando os grupos com letras maiúsculas. Os aços ferramenta são subdivididos de acordo com as suas aplicações a seguir (ASTM A681, 2004):

Tabela 1– Classificação dos aços ferramenta

Símbolo AISI	Tributo	Classe
D	Elevado teor de Cr e C	Aço para trabalho a frio
O	Endurecido ao óleo	
A	Endurecido ao Ar	
M	Ligado ao Mo	Aços rápidos
T	Ligado ao W	
H	Ligado ao W, Mo e Cr	Aços para trabalho a quente
W	Temperáveis em água	Aços ferramenta baixa liga
S	Médio carbono	Aços resistentes ao choque
P	Baixo carbono	Aços para moldes

Fonte: adaptado de (ASTM A681, 2004).

Os aços ferramenta são usados em uma ampla variedade de outras aplicações que combinam resistência ao desgaste, resistência mecânica, tenacidade e outras propriedades que são selecionadas para desempenho ideal. Dessa forma, os aços podem ser fabricados, também, com propriedades para uso em aplicações não industriais, como molas, ímãs, rolamentos, ou mesmo em aplicações estruturais. Portanto, os aços ferramenta para trabalho a frio são os mais importantes na sua classificação devido a sua elevada aplicabilidade entre os mais diversos tipos de ferramentas e matrizes (RAHIM *et al.*, 2017).

2.1.1 Aço ferramenta para trabalho a frio AISI D2

O aço ferramenta para trabalho a frio AISI D2 (série D – *Die Steels*) é classificado pelo sistema de classificação American Iron and Steel Institute (AISI). Dessa forma, os aços de identificação D: tipos D2 até D7 são caracterizados por alto carbono e alto cromo e apresentam uma resistência ao desgaste e à abrasão extremamente alta, sendo ainda uma excelente combinação entre resistência mecânica e elevada dureza (ASTM A681, 2004).

Logo, o alto teor de elementos de liga fornece excelente temperabilidade e boa estabilidade dimensional (KORADE *et al.*, 2017).

A composição química do aço AISI D2 é baseada no sistema de liga Fe-C-Cr. Para conseguir uma propriedade mecânica desejável, o aço é formado com elementos de liga como Cr, V, Mo. As propriedades de deformação a quente do material estão intimamente relacionadas ao tipo, à distribuição e à quantidade das fases presentes durante a deformação (PIRTOVŠEK; KUGLER; TERČELJ, 2013). Sendo assim, a faixa de composição química do aço AISI D2 pode ser observada na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2- Faixa de composição química do aço ABNT D2

ABNT	%C	%Mn	%P _{máx}	%S _{máx}	%Si	%Cr	%Mo	%V
D2	1,40-1,60	0,10-0,60	0,03	0,03	0,10-0,60	11-13	0,7-1,20	0,5- 1,10

Fonte: adaptado de (ASTM A681, 2004).

Atualmente, na indústria o aço AISI D2 para trabalho a frio é comumente utilizado em muitas aplicações como corte, perfuração, ferramentas de estampagem e lâminas de cisalhamento. A prazo disso, esse material é amplamente utilizado na indústria de fabricação de moldes e em diferentes tipos de ferramentas de cortes. Dessa forma, o aço D2 é aplicado na fabricação de matrizes de grande porte, ferramentas de furação, centros para tornos, matrizes de extrusão a frio, cunhagem, rolos, laminadores de rosca, repuxo, calibradores, punções e moldes para cerâmica (DAS; RAY; DUTTA, 2008; PIRTOVŠEK; KUGLER; TERČELJ, 2013).

Segundo Bombac *et al.* (2013), a superioridade das propriedades mecânicas desse aço é atribuída a sua composição química com elevados teores de carbono e elementos de liga. Dessa maneira, suas condições específicas de processamento permitem a formação de tipos de martensita e bainita, juntamente com segundas partículas de fases duras. O processamento inicial da liga consiste em lingotamento seguido de forjamento ou laminação a quente.

De acordo com Roberts, Krauss e Kennedy (1998), o Molibdênio em especial é efetivo para eliminar o surgimento de perlita durante o resfriamento, possibilitando temperar ao ar e em espessuras específicas. Portanto, os aços AISI D2 contendo Molibdênio podem ser endurecidos ao ar e oferecer um alto grau de estabilidade dimensional no tratamento térmico (ASTM A681, 2004).

2.2 Tratamentos térmicos em aço ferramenta

Tratamento térmico é um processo que ocasiona mudanças nas propriedades e características de aços através de aquecimento e resfriamento controlados. Desse modo, no tratamento térmico convencional (têmpera e revenimento), a quantidade de austenita retida (γ_R) pode ser reduzida devido ao aço temperado que sofrerem múltiplos ciclos revenidos com temperaturas relativamente mais altas por períodos mais longos. No entanto, esse processo tem uma desvantagem inerente, pois leva ao amolecimento excessivo da matriz e espessamento dos carbonetos ocasionando menor dureza e resistência. Como alternativa, o conteúdo de γ_R nos aços ferramenta matriz podem ser reduzidos substancialmente por tratamento criogênico profundo (LIU *et al.*, 2019).

No tratamento térmico em condições de resfriamento lento até o estado sólido, próximos ao equilíbrio, a austenita sofre uma redução da solubilidade de Cromo e Carbono e, conseqüentemente, ocorre a precipitação de carbonetos. Quando a liga alcança a temperatura eutetóide, ocorre a decomposição da austenita em ferrita com carbonetos, sendo assim uma mistura do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$.

Conseqüentemente, de forma complementar aos processos convencionais de tratamentos térmicos dos aços ferramenta, existem os tratamentos de resfriamento a temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Logo, esses tratamentos são chamados de “tratamentos subzero” (TSZ) ou “tratamento criogênico profundo” (TCP).

O tratamento subzero é realizado com uma temperatura entre -50 à -80°C e é atribuído ao nome de “*cold treatment*”. Em contrapartida, o tratamento criogênico profundo é realizado entre as temperaturas de -160 à -196°C (temperatura de nitrogênio líquido) e tem seu nome atribuído de “*deep cryogenic treatment*” (DAS; DUTTA; RAY, 2010a; ZHIRAFAR; REZAEIAN; PUGH, 2007).

O TSZ reduz consideravelmente a quantidade de austenita retida (γ_R) em comparação com o tratamento térmico convencional, enquanto o TCP remove quase completamente a austenita retida com um aumento simultâneo de “carbonetos secundários” (CS) (DAS; DUTTA; RAY, 2009). Portanto, o tratamento criogênico profundo é o método escolhido para a realização desta pesquisa.

Os pesquisadores Suberg, Stratton, Linggenhôle (2008) realizaram o experimento com o aço de ferramenta AISI D2, o qual foi temperado por endurecimento a vácuo (1020°C , 1050°C , 1070°C) seguido de diversos ciclos de revenimento (520°C , 540°C). Eles realizaram

um tratamento criogênico entre os processos de têmpera e revenimento, reduzindo o tempo de processamento para melhorar as propriedades finais de estabilidade dimensionais. A melhor estabilidade dimensional foi alcançada por tratamento criogênico profundo na temperatura mais baixa utilizada (-196°C) e revalidando a ideia da utilização do TCP no presente estudo.

2.3 Processo de Têmpera

As temperaturas de austenitização entre 960°C e 1080°C são utilizadas para permitir maior dissolução dos elementos de liga na austenita e dissolução parcial dos carbonetos antes da têmpera (BOMBAC *et al.*, 2013).

A facilidade de um aço para formar martensita na têmpera é chamada de temperabilidade. Assim, o caminho tradicional para obter elevada resistência nos aços é denominado processo de têmpera. Logo, para a amplificação ideal de resistência, um aço deve primeiro ser totalmente convertido em martensita (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017).

Para que a temperabilidade seja alcançada, o aço deve ser temperado a uma velocidade suficientemente célere para evitar a decomposição de austenita durante o resfriamento de produtos como ferrita, perlita e bainita. A eficácia da têmpera em um determinado meio dependerá principalmente de dois fatores: a geometria da amostra e a composição química do aço (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017).

Isto posto, ao relacionar a têmpera com a transformação de fase do aço AISI D2 diversos pesquisadores demonstraram interesse devido à alta dureza apresentada (aproximadamente de 63 HRC). No entanto, também relataram elevada fragilidade após o procedimento de têmpera. Dessa forma, grande parte dos estudos atuais concentra-se na aplicação de um tratamento criogênico profundo (entre -125°C e -196°C) e no subsequente processo de revenimento na faixa de temperatura de 150°C a 500°C . Assim, reduzindo essa mesma fragilidade da transformação da austenita em martensita, aliviando tensões internas e precipitando carbonetos de têmpera (DAS; DUTTA; RAY, 2013; DAS *et al.*, 2010).

À vista disso, segundo Surberg, Stratton e Lingenhöle (2008), que realizaram o TCP no aço D2, revelaram em seus experimentos que a maior temperatura de austenitização utilizada (1070°C) aumentou a proporção de austenita retida em 15% com uma temperatura de início de transformação martensítica (M_s) de 230°C . Este experimento ocorreu quando

comparado com a amostra com menor temperatura de austenitização 1020°C obtendo 7% de austenita retida obtida com uma temperatura M_s de 250 °C.

Nota-se que as mais altas temperaturas de austenitização (1070 °C) são geralmente evitados para o aço D2, pois aumentam a austenita retida. Em contrapartida, sabe-se também que o TCP nas menores temperaturas (-196°C) pode diminuir profundamente a austenita retida e conceber ótimas propriedades ao aço ferramenta (SURBERG; STRATTON; LINGENHÖLE, 2008).

A Tabela 3 a seguir relaciona a porcentagem de volume de martensita com austenita retida para o tratamento de tempera no aço AISI D2 por 30 minutos.

Tabela 3 - Típica porcentagem em volume de microestruturas em aço AISI D2 após tratamento de têmpera

Aço	Tratamento de endurecimento	Dureza	Martensita Volume %	Austenita Retida %	Carbonos não dissolvidos Volume%
D2	1040°C, 30min	62 HRC	45	40	15

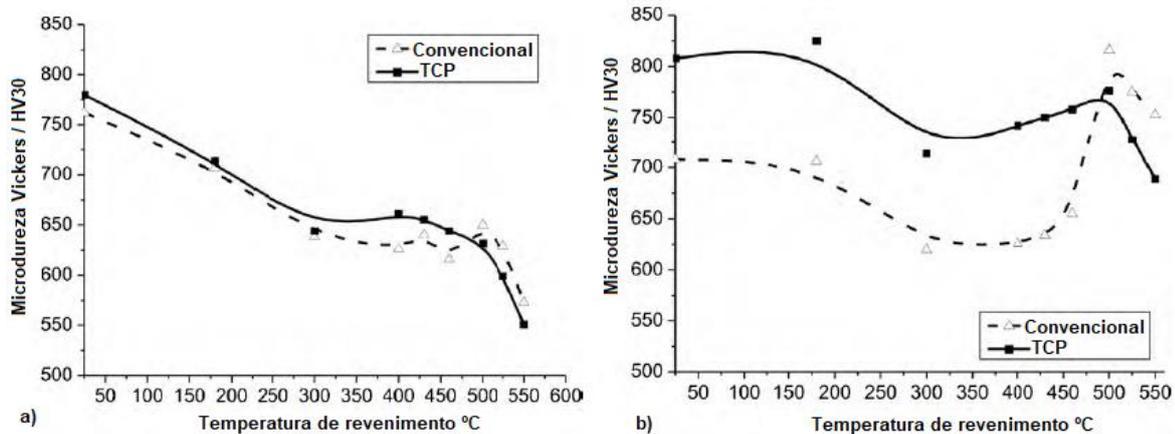
Fonte: adaptado de (ASM Metals HandBook, 1991).

Os cientistas Oppenkowski, Weber e Theisen (2010) relacionaram duas temperaturas de austenitização (980°C, 1080°C), taxa de resfriamento (1°C/min, 5°C/min), tempo de encharque (1h, 5h), taxa de aquecimento e temperatura do revenimento (180°C) para o aço AISI D2. Como nessa pesquisa, eles aplicaram diversos tratamentos térmicos, incluindo um único ciclo de TCP diretamente após a têmpera e antes do revenimento. Os resultados concluíram que os mais significativos fatores que influenciam as propriedades dos aços ferramenta são a temperatura de austenitização e a temperatura de revenimento. Uma baixa temperatura de austenitização em combinação com uma alta temperatura de revenido melhora a tenacidade à fratura, a resistência à flexão, o alongamento à fratura e a deformação, embora a combinação oposta, tendo altas temperaturas de austenitização e baixa temperatura de revenido, melhore a dureza e o comportamento ao desgaste.

Da mesma forma, diferentes combinações de austenitização e revenimento foram analisadas na pesquisa de Oppenkowski, Weber e Theisen (2010). Após alcançar a temperatura ambiente, um revenido foi realizado por 2h a 180°C. Por consequência, esse revenido a 180°C manteve a austenita retida, mas aliviou a martensita. Outrossim, os revenimentos subsequentes a altas temperaturas foram realizados com o intuito de alcançar melhores valores para a microdureza. Portanto, o comportamento do revenimento logo após

o tratamento térmico convencional, e o tratamento criogênico profundo foram investigados por ambas temperaturas austenitizantes como mostrado na Figura 1 a e b.

Figura 1- Curvas de revenimento para tratamento convencional versus tratamento criogênico. a) Temperatura (austenitização) = 980 °C. b) Temperatura (austenitização) = 1080 °C



Fonte: adaptado de (OPPENKOWSKI; WEBER; THEISEN, 2010).

2.4 Martensita

A transformação martensítica em aços de alto carbono, como o AISI D2, a baixas temperaturas é acompanhado pela deformação plástica de martensita, que é uma razão física para o efeito benéfico do tratamento criogênico profundo de aços para ferramentas (TYSHCHENKO *et al.*, 2010).

Dessa forma, quanto maior o teor em porcentagem de martensita e carbono no aço, maior será a sua dureza. Logo, a quantidade de carbono também afeta as temperaturas aonde começa a transformação martensítica (M_s) e aonde ela é concluída (M_f) (GILL *et al.*, 2011).

Nos aços ferramenta, uma baixa porcentagem de austenita é retida após o tratamento térmico convencional de têmpera. A austenita retida é uma fase nos aços que pode reduzir a vida do produto e, em condições de trabalho, pode ser transformada em martensita. Caso isso aconteça, essa nova martensita pode causar diversos problemas para a ferramenta de trabalho, devido ao fato de ser quebradiça. À vista disso, essa martensita causa microtrincas, reduz a vida útil do produto e fornece instabilidade dimensionais (LAL; RENGANARAYANAN; KALANIDHI, 2001).

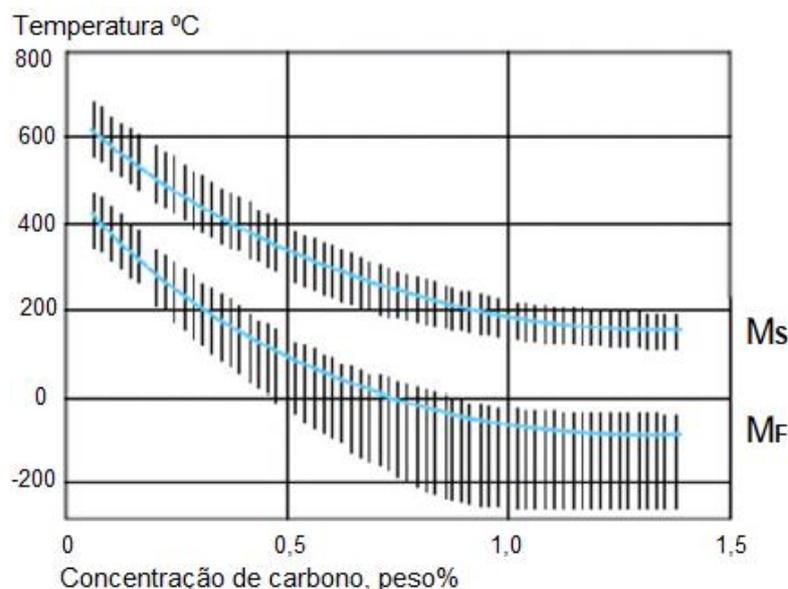
Como mencionado, a γ_R é instável e se transforma em martensita nas condições de serviço dos aços ferramenta em matriz. Essa transformação está associada à expansão de 4%

em volume que leva a mudanças dimensionais e à distorção dos componentes, até falhas em casos extremos. Portanto, um dos maiores desafios no tratamento térmico de aços ferramenta e matriz é minimizar a quantidade de γ_R ou eliminá-la (STRATTON *et al.*, 2007).

Por conseguinte, no tratamento térmico de aços ferramenta a austenita começa a se transformar em martensita ao atingir a temperatura de M_s . No entanto, a temperatura M_f pode estar inferior a temperatura ambiente, e, nessa situação há uma quantidade de carbonetos primários bem como austenita retida na estrutura (GILL *et al.*, 2011).

A Figura 2 ilustra a transformação de austenita em martensita em aços ferramenta que começam com uma temperaturas definidas, chamada de Temperatura de Início de Transformação Martensítica (M_s). Para a maioria dos aços rápidos, a transformação é isotérmica e progride sem problemas, logo, a temperatura cai para a Temperatura Final de Transformação Martensítica (M_f). Sendo assim, as temperaturas de M_f podem ser mais baixas do que a temperatura ambiente para que o aço possa se transformar apenas parcialmente em martensita, com a sua estrutura restante sendo mantida como austenita e partículas de carboneto eutéticas não dissolvidas. Portanto, o resfriamento em temperaturas criogênicas torna-se possível para promover a transformação adicional de austenita retida em martensita, ocasionando melhorias como o aumento de dureza e resistência deste aço (GILL *et al.*, 2011).

Figura 2- Efeito do teor de carbono na temperatura inicial martensítica (M_s) e temperatura final martensítica (M_f)



Fonte: adaptado de (GILL *et al.*, 2011).

A austenita retida acontece quando o aço não é temperado até a M_f não havendo total transformação em martensita. Os parâmetros que reduzem a M_s são propícios a proporcionar um aumento da fração de austenita retida. Isso pode ser observado com o acréscimo do teor de Carbono na composição química do aço, como mostrou o gráfico acima. A quantidade de austenita retida na microestrutura esta agregada à temperatura M_f e a composição química também tem forte influência (HERRING, 2005).

Consequentemente, os aços para ferramentas e matrizes, como mencionado, contêm altos elementos de carbono e altos elementos de liga, assim, a temperatura final martensítica (M_f) desses aços está abaixo da temperatura ambiente. À vista disso, o resfriamento rápido desses aços na temperatura de austenitização à temperatura ambiente com o tratamento convencional de têmpera falha, ao converter toda a austenita em martensita, sendo assim necessário a aplicação do tratamento criogênico profundo (DAS; RAY, 2012).

Segundo Das, Dutta e Ray (2008), a martensita torna-se supersaturada com a diminuição da temperatura, e esse fenômeno aumenta a distorção da rede da instabilidade termodinâmica, resultando na segregação de átomos de carbono para camadas próximas, formando aglomerados. Os cientistas consideraram que esses aglomerados agem ou crescem em núcleos para a formação de carbonetos subsequentes em aquecimento ou em revenido, como será relatado nos próximos tópicos.

2.5 Carbonetos

Alguns autores propuseram uma subclassificação de “carbonetos secundários grandes” (CSG) e “carbonetos secundários pequenos” (CSP) em aço AISI D2. Sendo assim, os carbonetos primários (CP) maiores $5\mu\text{m}$, e os carbonetos secundários (CS) são menores que $5\mu\text{m}$ como classifica (DAS; RAY; DUTTA, 2009).

Os carbonetos secundários são principalmente $M_{23}C_6$, enquanto os carbonetos primários eutéticos são o M_7C_3 ($M = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo} \text{ e } \text{V}$) com pequena quantidade de carbonetos Cr_7C_3 . Logo, o carboneto M_7C_3 é o principal carboneto eutético do aço AISI D2 (DAS; RAY, 2012).

Segundo os experimentos de Das, Dutta e Ray (2009), a quantidade de carbonetos primários é invariante ($\pm 7,0\%$ volume) enquanto a quantidade de carbonetos secundários variou nas amostras de tratamento de têmpera convencional, tratamento subzero e tratamento criogênico profundo. Dessa forma, os carbonetos primários nas amostras investigadas foram

identificados principalmente como M_7C_3 ($M = Fe, Cr, Mo, V$) com pequena quantidade de Cr_7C_3 por análises de DRX.

De forma a alcançar as propriedades mecânicas desejadas para aços ferramentas são necessários elementos de liga formadores de metal duro, como Cr, V, Mo, que, por sua vez, formam vários tipos de carbonetos como M_7C_3 , MC , M_6C , M_2C e $M_{23}C_6$ (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017).

Segundo Farina (2011), os carbonetos presentes no aço AISI D2 podem ser: eutéticos, quando a estrutura de fundição é quebrada depois da conformação plástica; secundários, como carbonetos sólidos precipitados e, ainda, carbonetos secundários de revenido, os quais são finos, precipitados e dispersos de forma homogênea na matriz.

A Tabela 4 a seguir ilustra a estrutura cristalina de alguns dos principais carbonetos presentes nos aços ferramentas.

Tabela 4 - Relevantes carbonetos nos aços ferramenta e sua estrutura cristalina

Classe Carboneto	Dureza (HV)	Estrutura	Peculiaridade
MC	3000	CFC	Carboneto abundante em V. Estável e apresenta resistência ao desgaste.
M₂C	2200	Hexagonal	Carboneto abundante em W e Mo. Presenciados após o revenimento. Podem dissolver teores de Cr. Particular estrutura da cementita (Fe_3C), pode retratar F, Mn, Cr e com menor probabilidade W, Mo e V.
M₃C	900	Ortorrômbica	Carbonetos de W e Mo. Podem conter Cr, V, e Co. Presente em aços ferramenta com alto teor de C, Cr.
M₆C	1700	CFC	Resistente à dissolução em altas temperaturas. Produtos de revenimento de aços rápidos
M₇C₃	1600	Hexagonal	Presente em aços ferramenta com elevado teor de C e Cr. O Cromo pode ser modificado por Fe para realizar carbonetos W e Mo.
M₂₃C₆	1300	CFC	

Fonte: adaptado de (ROBERT, KRAUSS, KENNEDY, 1998).

Os prevaletentes elementos formadores de carbonetos são Cromo, Tungstênio, Molibdênio, Vanádio, Titânio, Nióbio e Zircônio. Sendo assim, a presença de carbonetos aumenta a dureza, a resistência mecânica e a resistência ao desgaste. Em compensação, alguns formadores de carbonetos também são estabilizadores de ferrita. Desta forma, Nióbio,

Titânio e Vanádio são formadores de carbonetos mais fortes, sendo capazes de formar carbonetos em concentrações de peso muito baixas (<0,1%) (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017).

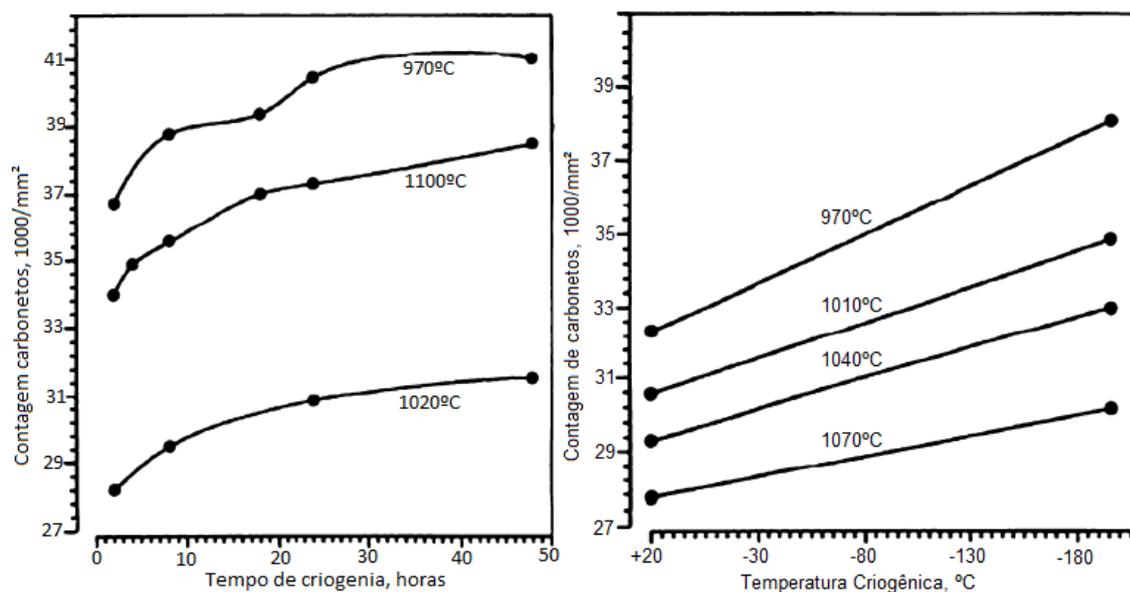
A adição de elementos de liga ao aço faz com que a cementita não seja a única classe de carboneto concebido, modificando assim a microestrutura do aço. O Cromo, Molibdênio e Tungstênio são fortes elementos formadores de carbonetos. O Vanádio, Molibdênio e o Cromo possuem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, entretanto, podem-se ligar ao Carbono para formar carbonetos modificando a estrutura cristalina (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017).

Consequentemente, a solidificação do aço AISI D2 começa com a formação de austenita seguida da reação eutética em que os carbonetos eutéticos primários M_7C_3 se precipitam, dando assim ao aço uma estrutura ledeburítica (PIRTOVŠEK; KUGLER; TERČELJ, 2013). Segundo Bombac *et al.* (2013), os carbonetos maiores ou primários como M_7C_3 , são formados nos limites dos grãos de austenita e depois dispersos como resultado do trabalho a quente. Destarte, no resfriamento, a 815°C é realizada a reação eutetóide com um acréscimo dos mesmos carbonetos M_7C_3 , que são consecutivos de uma precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$. Logo, no resfriamento inferior a 408°C ocorre a precipitação de carbonetos MC.

Isto posto, os pesquisadores Bombac *et al.* (2013) relataram que para a formação de MC e M_2C (composição química semelhante à M_7C_3), os carbonetos $M_{23}C_6$ são baseados em cálculos termodinâmicos.

De modo consequente Gill *et al.* (2011) realizaram uma pesquisa para analisar o efeito do TCP no aço AISI D2 em microestrutura, resistência ao desgaste, tenacidade e dureza. Isso pode ser relatado na Figura 3 que mostra o experimento dos cientistas relacionando o tempo de encharque em criogenia com a contagem de carbonetos por diversas temperaturas de austenitização (970°C , 1010°C , 1020°C , 1040°C e 1070°C). Variando temperatura criogênica até 196°C e tempo até aproximadamente 50 horas.

Figura 3- a) Efeito do tempo de mantimento a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ na contagem de carbonetos em aço ferramenta D2 após a austenitização a diversas temperaturas. b) Efeito da temperatura criogênica na contagem de carbonetos na ferramenta D2 aço, após austenitização a diversas



Fonte: adaptado (GILL *et al.* 2011).

Sendo assim, concluíram que, além do conhecido efeito da transformação da austenita em martensita e com o conseqüente aumento da dureza, o TCP tem um efeito crucial na martensita, o qual ocasiona mudanças na cristalografia e mudanças microestruturais de fase. Ao reaquecer, resultam na precipitação de uma distribuição mais fina de carbonetos na microestrutura temperada com conseqüentes aumentos na tenacidade e resistência ao desgaste (GILL *et al.* 2011).

Conforme relatado pelos pesquisadores Das, Ray e Dutta (2009) e Tyshchenko *et al.* (2010), após o tratamento térmico de têmpera, a microestrutura é composta por (1) martensita (2) uma mistura dos carbonetos M_2C e $M_{23}C_6$, e (3) austenita retida. Importante ressaltar que a austenita retida pode se decompor em ferrita e cementita durante o revenimento subsequente entre 300 e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, afetando assim as propriedades mecânicas da liga.

Em seus experimentos os cientistas Das, Dutta e Ray (2013) relacionaram variações na quantidade, tamanho e densidade populacional de CSP e CSG com o acréscimo do tempo de encharque na temperatura do tratamento criogênico. Utilizaram uma temperatura de austenitização de $965\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos, resfriamento em banho de sal por 15 minutos, revenimento em temperatura $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas e criogenia em até 36h. Desse modo, a fração de volume dos CSG aumenta quase continuamente com o aumento do tempo de encharque. Portanto, durante o tratamento criogênico, o primeiro resultado é um aumento na densidade populacional de CSP e dos CSG, seguido de uma diminuição em suas magnitudes após

aproximadamente 36 horas de criogenia. Portanto, a quantidade total de CSP parece saturar cerca de 36 horas de espera na temperatura de -196°C .

Segundo os cientistas Demir e Toktas (2018) e Das, Dutta e Ray (2010a), o tratamento criogênico modifica o comportamento da precipitação de carbonetos secundários. Em compensação, o tratamento criogênico profundo refina os carbonetos secundários, aumenta sua quantidade, densidade populacional e leva a uma distribuição mais uniforme e homogênea (GILL *et al.*, 2011).

Segundo Tyshchenko *et al.*, (2010), as partículas de carbonetos finamente dispersas e uniformemente distribuídas são consideradas a principal razão para a maior resistência da nos aços ferramentas, como resultado do tratamento criogênico profundo.

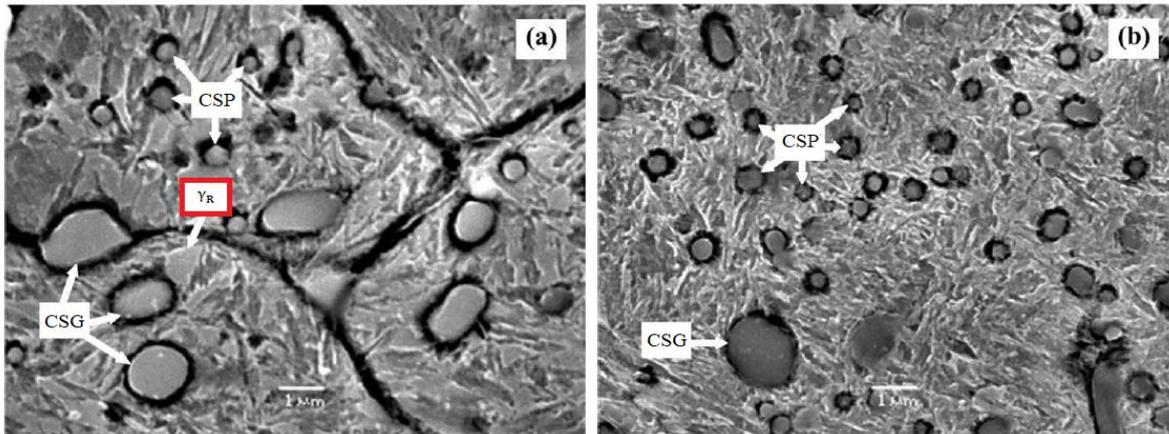
Por consequência, próximo ao equilíbrio a austenita apresenta uma diminuição de Cromo e Carbono ocorrendo a decomposição da austenita em ferrita mais carbonetos. Em troca, os carbonetos resultantes são do tipo, M_7C_3 e M_{23}C_6 . Sendo assim, após o tratamento criogênico, existem retenções de austenita devido à baixa temperatura; além disso, em temperaturas criogênicas profundas, a distribuição de carboneto é alterada e o teor de carboneto aumenta (TYSHCHENKO *et al.*, 2010; DAS *et al.*, 2010; AKHBARIZADEH; SHAFYEI; GOLOZAR, 2009).

2.6 Austenita retida

A austenita retida (γ_R) é uma fase instável que é sempre presente após tratamento térmico em aços de alta liga e vai se transformar em martensita a baixa temperatura ou nas condições de serviço da ferramenta e dos aços. À vista disso, Das *et al.* (2011) e Das, Dutta e Ray (2010a) relataram que a austenita retida é quase completamente convertida por tratamento criogênico profundo. Logo, nas temperaturas do tratamento criogênico profundo, a austenita e a rede de martensita são contraídas e então como resultado dessa contração, átomos de carbono são forçados a se difundir.

Segundo DAS *et al.*, (2007) que realizaram testes de tratamento convencional (têmpera com revenimento) em aço AISI D2 e TCP (36h e 84h), presenciaram em ambas as amostras carbonetos na matriz martensítica juntamente com ferrita. No entanto, as regiões de austenita retida poderiam ser observadas no tratamento convencional através das imagens MEV, confirmando com os espectros de DRX. A Figura 4 a seguir ilustra a austenita retida com formato característico.

Figura 4- MEV em (a) Tratamento convencional, (b) Tratamento criogênico profundo em 36 horas. (γ_R : austenita Retida; CSG: carbonetos secundários grandes; CSP: carbonetos secundário pequeno).



Fonte: adaptado de Fonte: adaptado de (DAS *et al.*, 2007).

A própria γ_R é um dos principais problemas para o tratamento térmico convencional através do endurecimento e revenimento desses aços. A transformação de austenita em martensita está associada a uma expansão de volume de aproximadamente 4%, o que causa distorção dos componentes. Assim, qualquer tratamento criogênico ou múltiplos revenimentos podem ser utilizados para minimizar a quantidade do conteúdo de γ_R em aços ferramentas (STRATTON, *et al.*, 2007).

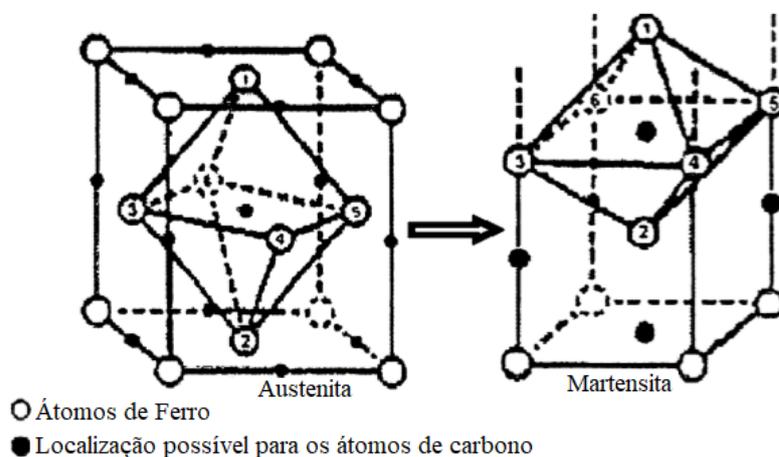
O tratamento criogênico é adicionado ao ciclo de tratamento térmico de têmpera e resulta em uma redução acentuada na quantidade de γ_R e alterações significativas no comportamento da precipitação de carbonetos secundários (GILL *et al.*, 2011). O estudo de Das, Dutta e Ray (2013) relatou que a quantidade de γ_R após um único tratamento de têmpera diminuiu de 9,8% em volume para um valor insignificante devido ao tratamento criogênico no aço AISI D2 investigado.

Consequentemente, Amini, Akhbarizadeh e Javadpour (2012) que realizaram um experimento no aço AISI D2 com temperatura de austenitização de 1025°C por 30 minutos, diversas temperaturas de criogenia (-75°C, -125°C, e -196°C) e revenimento por 210°C em duas horas confirmaram que o tratamento criogênico profundo elimina a austenita retida, aumenta o teor de carbonetos pequenos, produz uma melhor distribuição e aumenta a homogeneidade dos carbonetos secundários.

2.6.1 Transformação da Austenita Retida

O panorama da transformação de austenita retida em martensita depende do seu grau de sub-resfriamento. A austenita é uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), obtida a temperaturas elevadas. A austenita retida é macia e instável a temperaturas mais baixas, o que provavelmente a transformará em uma martensita relativamente dura (GILL *et al.* 2011). A Figura 5 a seguir ilustra a transformação da austenita retida em martensita.

Figura 5- Transformação da austenita retida em martensita



Fonte: adaptado de (GILL *et al.*, 2011).

Os principais motivos da melhoria causada pelo tratamento criogênico profundo estão relacionados com as propriedades da transformação completa da austenita retida em martensita e pela precipitação de carbonetos finos na matriz martensítica (DEMIR; TOKTAS, 2018; SINGH; GILL; DOGRA, 2017).

Destarte, os autores Das, Dutta e Ray (2013) apontaram que o tratamento criogênico profundo induz modificações significativas na redução acentuada no conteúdo da γ_R . Por conseguinte, Li e Wu (2015) e Gill *et al.* (2011) relataram que além do TCP diminuir a γ_R em sua transformação, ele também aumenta a dureza e a resistência ao desgaste nos aços ferramenta. Confirmam também que a austenita retida está presente em um fino filme entre as placas de martensita e, sendo assim, provam que os átomos de Carbono foram segregados nas proximidades das discordâncias no processo de tratamento criogênico profundo.

Os pesquisadores Li e Wu (2015) realizaram suas pesquisas em aço AISI D2 com temperatura de austenitização de 1040°C por 10 minutos em atmosfera controlada e temperadas em óleo. Logo, utilizaram TCP a -196°C em até 40 horas com revenimento de

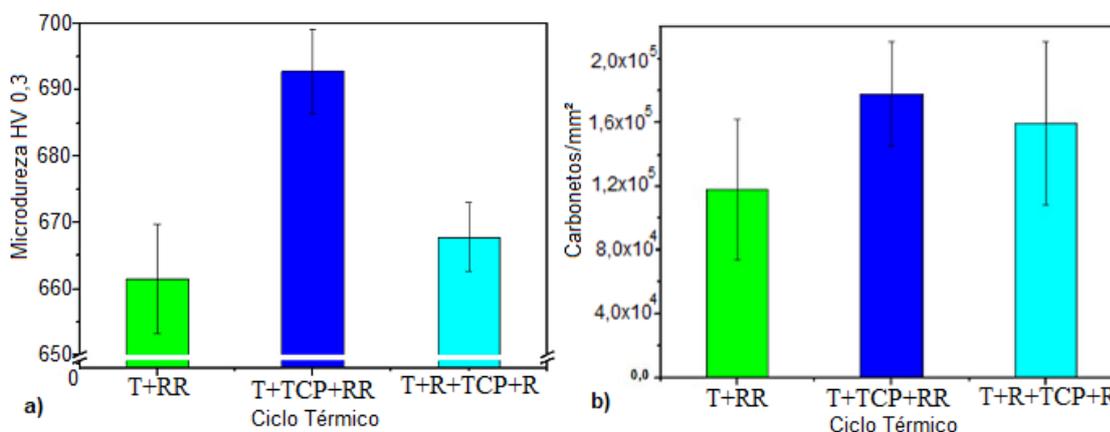
420°C, 483°C e 520°C. Dessa maneira, os cientistas alegaram que as propriedades mecânicas do aço ferramenta mostram um aumento da dureza e diminuição da tenacidade após tratamento criogênico profundo. A austenita retida continua a se transformar em martensita a baixa temperatura. Isso indica que o endurecimento secundário está relacionado principalmente à transformação da γ_R durante o resfriamento após o revenimento e a precipitação de carbonetos como $M_{23}C_6$, MC, M_2C na decomposição de martensita em aços de alta liga.

Dessa forma, os experimentos descritos de Li e Wu (2015) na γ_R exibiram um fino filme em nano escala com uma faixa de espessura de 20 a 60 nm entre as placas de martensita estáveis após prolongado tempo de imersão em nitrogênio líquido no TCP, enquanto com o tratamento convencional a espessura era de 100 nm, relatando assim a eficiência do tratamento.

Os pesquisadores Gobbi *et al.* (2019) realizaram tratamento de têmpera ao óleo, tratamento criogênico profundo e revenimento duplo para o aço AISI D2. Utilizando como referência o chamado T+RR como têmpera e duplo revenimento, procedimento similar ao presente estudo. Nesse método encontraram uma microdureza média de $661,5 \pm 8,3$ HV_{0,3} nas amostras. Para o tratamento de T+TCP+RR, que apresentou uma etapa de tratamento criogênico antes do duplo revenimento, proporcionou um aumento maior da microdureza sobre a condição de referência T+RR, de 4,7% ($692,8 \pm 6,4$ HV_{0,3}). Para as amostras do grupo T+R+TCP+R, que apresentaram uma etapa de tratamento criogênico entre 2 ciclos de revenimento, houve aumento de microdureza. Portanto, em ambos os casos houveram um aumento de microdureza.

Os valores de dureza para as amostras submetidas a diferentes ciclos de tratamento térmico podem estar diretamente relacionados à significância da redução da austenita retida (SINGH; GILL; DOGRA, 2017). A Figura 6 ilustra o resultado que os pesquisadores Gobbi *et al.*, (2019) obtiveram nos testes de microdureza Vickers e na contagem de carbonetos/mm² em seu experimento.

Figura 6- Resultados dos testes de a) Microdureza Vickers AISI das amostras D2. b) Contagem de carbonetos/mm² para diferentes tratamentos térmicos



Fonte: adaptado de (GOBBI *et al.*, 2019).

A introdução de tratamento criogênico profundo promoveu um aumento na quantidade de carbonetos pequenos precipitados no aço AISI D2, como observado para Amostras T+TCP+RR e T+R+TCP+R em relação à referência T+RR. Eles concluíram que o tratamento criogênico profundo foi mais eficaz nas amostras logo após a têmpera.

Portanto, segue-se nesta pesquisa o ciclo de tratamento térmico de têmpera, criogenia e apenas um revenimento, cuja utilização será explicada no item 3.2 desta pesquisa.

2.7 Tratamento Criogênico

A vida útil da matriz é um fator de extrema relevância para a indústria, de modo que os processos com temperaturas extremamente baixas aumentam a resistência ao desgaste do aço ferramenta devido à mudança microestrutural que ocorre no material (GOBBI *et al.*, 2019).

Dessa forma, o tratamento criogênico é definido como a imersão do material em temperaturas abaixo de zero sob permanência por um período definido, e após elevando o material de volta à temperatura ambiente. Logo, o TCP tem como objetivo obter propriedades desejáveis com mudanças permanentes na microestrutura do material com um mínimo de efeitos adversos e negativos possíveis (THORNTON *et al.*, 2011; DAS; RAY; DUTTA, 2008).

Sendo assim, diversas razões afetam a microestrutura final e as fases durante o tratamento criogênico profundo, mas os fatores mais impactantes são as temperaturas de criogenia e o tempo de encharque (DAS; DUTTA; RAY, 2013).

Os pesquisadores Li, Wu (2015), Leskovsek, Podgornik (2012) mostraram que, ao otimizar os parâmetros do tratamento térmico e ao usar processos adicionais de calor e processos termoquímicos, as propriedades do aço ferramenta e sua resistência ao desgaste podem ser aprimoradas e ajustadas para uma aplicação específica. O TCP está recebendo maior atenção em múltiplas aplicações de ferramentas, sendo de suma importância para a indústria de diversas áreas.

Por consequência, as análises comparativas das características dos carbonetos secundários pequenos inferem que o tratamento criogênico refina esses carbonetos, aumentando sua quantidade e sua densidade populacional. Dessa maneira, leva uma melhor uniformidade na distribuição das partículas de carbonetos, mas não altera sua característica química. Os resultados quantitativos relacionados à quantidade, ao tamanho, à densidade populacional e à distribuição de partículas de CSP confirmam que o tratamento criogênico refina também os precipitados de carbonetos (DAS; DUTTA; RAY, 2013).

Dessa maneira, o tratamento criogênico profundo forma novos carbonetos finos que têm tamanhos diferentes, variando as dimensões de microns a nanométricos. Esses carbonetos finos recém-formados aumentaram a dureza das amostras e melhoram o comportamento ao desgaste do aço ferramenta AISI D2 (SINGH; GILL; DOGRA, 2017; AMINI; AKHBARIZADEH; JAVADPOUR; 2012; GILL *et al.*, 2011).

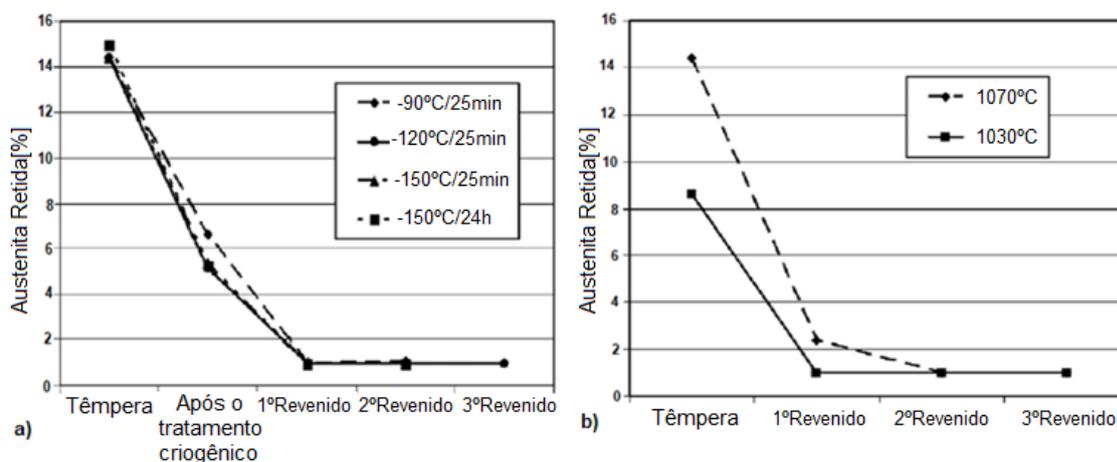
De acordo com a tese de doutorado de Farina (2011), que foram realizados experimentos com amostras do aço AISI D2 com amostras austenitizadas sob a vácuo 1020°/40min, resfriadas a óleo, revenimento 210°C/2h cada e TCP -196°C/36hr relatou que houve uma melhora circunstancial efetiva quando o tratamento criogênico é realizado entre a têmpera e o revenimento, melhorando as propriedades tribológicas e mecânicas do aço AISI D2. Ressaltando também que a fração de carbonos da martensita supersaturada para a austenita continua no decorrer do processo de revenimento.

2.8 Processo de Revenimento

De acordo com as análises feita por Leskovsek, Podgornik (2012), a natureza das partículas de carboneto nas amostras de TCP é semelhante para os aços tratados com têmpera e revenimento convencionalmente. Isso infere que o procedimento de têmpera e revenimento não alteram as partículas de carbonetos primários e secundários.

Surberg, Stratton e Lingenh le (2008) fizeram diversas varia es em combina es de tratamento térmicos e criogenia no aço AISI D2 (-90, -120, -150  C por 25 min e -90, -150 C por 24 h). Dessa maneira, o revenimento (520 e 540  C) e a temperatura de austenitiza o (1030 e 1070 C) foram investigados. Logo, os resultados do efeito do revenimento na austenita retida por duas temperaturas de austenitiza o estão presentes na figura 7.

Figura 7- a) O efeito do TCP na austenita retida por uma temperatura de austenitiza o de 1070 C. b) O efeito do revenimento na % de austenita retida por duas temperaturas austenitizantes



Fonte: adaptado de (SURBERG; STRATTON; LINGENH LE, 2008).

  vista disso, Surberg, Stratton e Lingenh le (2008) relataram em seus experimentos que todos os tratamentos criog nicos reduziram a austenita retida presente na amostra. Sendo assim, concluíram que a temperatura mais alta de austenitiza o (1070  C) poderia ser mantida por apenas um único revenimento. Logo após o processo de têmpera e criogenia, as amostras retiveram menos de 2% de austenita (detec o realizada pela análise de DRX para medir a austenita retida). Por isso, a expansão durante o TCP   causada pela transforma o da austenita retida para martensita após endurecimento. Há uma estabiliza o pelo segundo revenimento   medida que os carbonetos crescem, mas o terceiro não tem efeito perceptível, como mostrou a Figura 7 (SURBERG; STRATTON; LINGENH LE, 2008). Portanto, de acordo com os cientistas um revenimento triplo produz insignificativa redu o adicional na austenita retida.

2.8.1 Precipitação de Carbonetos Secundários

Os carbonetos secundários (CS) foram ainda sub classificados como carbonetos secundários grandes (CSG; $1 \mu\text{m} < \text{tamanho} \leq 5 \mu\text{m}$) e carbonetos secundários pequenos (CSP) $0,1 \mu\text{m} \leq \text{tamanho} \leq 1 \mu\text{m}$. Os carbonetos $< 0,1 \mu\text{m}$ são desprezados na análise segundo a classificação de Das, Dutta e Ray (2009).

Os CSG e CSP são identificados principalmente como M_7C_3 e M_{23}C_6 , respectivamente, através das análises de DRX e EDX de partículas de carboneto extraídas das amostras. Vale ressaltar que existe diferença entre o tamanho dos CSG e CSP para os TSZ e TCP (DAS; DUTTA; RAY, 2008).

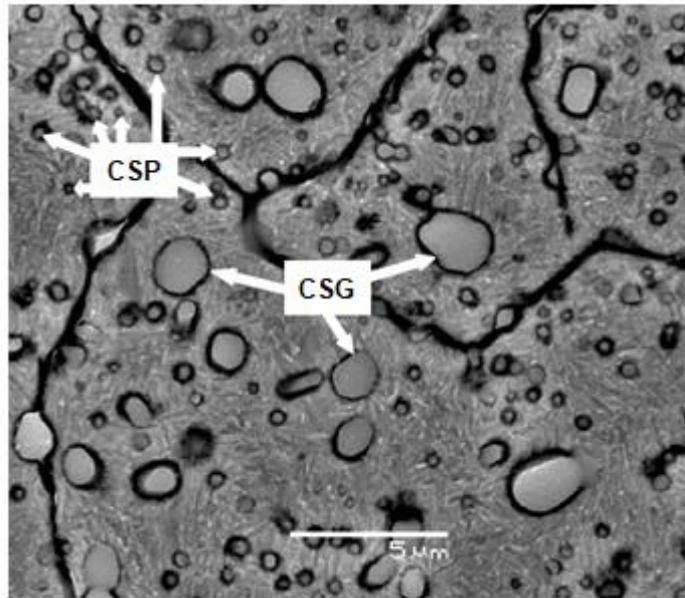
Os presentes estudos de Das, Dutta e Ray (2008) e Das, Dutta e Ray (2007) concluíram em suas pesquisas que o tratamento criogênico faz mudanças significativas no comportamento da precipitação de carbonetos secundários pequenos no aço AISI D2, além da redução no conteúdo de γ_R . Desse modo, as causas propostas para a melhoria de seus parâmetros por TCP podem ser classificadas como: (i) transformação de γ_R em martensita; (ii) precipitação de partículas de carbonetos refinados; (iii) precipitação de carbonetos ultrafinos e (iv) precipitação η -carbonetos finos.

Consequentemente, o tratamento criogênico profundo torna significativas as mudanças no comportamento da precipitação de carbonetos. Isso ocorre em razão do tratamento criogênico promover a formação de carbonetos secundários refinados, aumento da sua fração de volume, e elevação de uma distribuição uniforme dos carbonetos comparados com os do aço D2 tratado convencionalmente sem o processo de criogenia (DAS *et al.*, 2007).

Dessa forma, a melhoria na microdureza da matriz está relacionada com o aumento da quantidade de CSP, com o aprimoramento da densidade populacional e com o refinamento de tamanho de grão em melhoria com sua distribuição homogênea (DAS; RAY, 2012).

As microestruturas das amostras de Das, Dutta e Ray (2008) que receberam tratamento criogênico profundo exibem uma distribuição não uniforme de CSG dendríticos e uma distribuição uniforme de CSP quase esféricos em matriz martensítica. A Figura 8 ilustra uma uniformidade típica da distribuição de CSP explicitada.

Figura 8- Amostras de tratamento criogênico profundo exibindo CSP e CSG

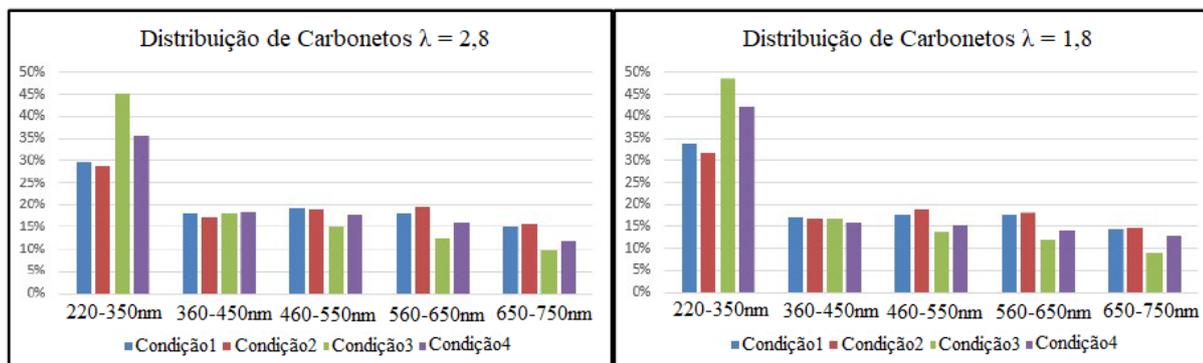


Fonte: adaptado de (DAS; DUTTA; RAY, 2008).

Por conseguinte, os pesquisadores Singh, Gill, Dogra (2017), Das, Dutta, Ray (2010a), Das Dutta, Ray (2009), Das Dutta, Ray (2008) e Das, Dutta, Ray (2007) concluíram que a melhoria nas propriedades mecânicas do aço AISI D2 após tratamento criogênico é atribuída à quantidade claramente reduzida de austenita retida e mudanças significativas no comportamento de precipitação de carbonetos secundários. Logo, os resultados dessas investigações indicaram que além da transformação de γ_R em martensita, a nucleação e o crescimento de carbonetos secundários desempenham um papel fundamental.

Moscoso (2017), que realizou o TCP no aço AISI D2 com têmpera de 1030°C/30min, criogenia -196°C/4h e revenimento 480°C/2h com fatores de parâmetro de resfriamento a nível baixo ($\lambda=2,8$) e o nível alto ($\lambda=1,8$) com pressão de resfriamento de 1 e 5 bar respectivamente. Em sua pesquisa relatou que em seu experimento ocorreu um aumento de 20% em média da quantidade de carbonetos entre 220-350nm em relação aos ciclos sem criogenia. Por consequência, ressalta-se que o estágio em que se verificou a maior quantidade final de carbonetos secundários entre 220-350nm foi o ciclo com criogenia e maior taxa de resfriamento. Assim, a maior dureza ocorreu para a etapa com criogenia e menor taxa de resfriamento, na qual a implantação da criogenia fez com que a quantidade de carbonetos secundários pequenos crescesse após o revenimento, como mostra a Figura 9.

Figura 9- comportamento dos carbonetos em relação à condição de tratamento. Condição 1: apenas temperado. Condição 2: Temperado e criogenia. Condição 3: Temperado, criogenia e 01 revenimento.



Fonte: adaptado de (MOSCOSO, 2017)

Moscoso (2017) concluiu que para a maior taxa de resfriamento com a aplicação do procedimento de criogenia foi verificado a maior quantidade final de carbonetos secundários pequenos, sendo que dentro destes pequenos carbonetos (220-350nm) a maior porcentagem de acréscimo foi em 51,34% com relação à condição inicial como mostra a tabela 5.

Tabela 5- Aumento da % de carbonetos 220nm – 350nm em relação a condição inicial

Criogenia	Resfriamento	Aumento%
Sem	$\lambda=2,8$	19,8
Com	$\lambda=2,8$	51,34
Sem	$\lambda=1,8$	24,84
Com	$\lambda=1,8$	43,49

Fonte: adaptado de (MOSCOSO, 2017)

Isso está diretamente relacionado a todas as variáveis desta pesquisa, pois quanto maior for a precipitação em relação à condição inicial, maior será a dureza e menor será a tenacidade à fratura.

Evidente frisar que este estudo não incluiu teste de desgaste. Vários pesquisadores já relataram que o TCP por um período prolongado (24h ou mais) pode aumentar significativamente a resistência ao desgaste (CHEN, CUI, 2017; SINGH; GILL; DOGRA, 2017; AMINI; AKHBARIZADEH; JAVADPOUR; 2012; DAS; RAY; DUTTA, 2010; DAS; RAY; DUTTA, 2010b; DAS; RAY; DUTTA, 2009).

O efeito é causado pela precipitação de carbonetos muito finos durante o revenimento subsequente em locais de nucleação produzidos pelo TCP. A presença desses carbonetos,

que não podem ser vistos através de um microscópio óptico, não aumenta a dureza tão expressivamente, mas melhora o desgaste (DAS; DUTTA; RAY, 2013).

Por final, segundo experimento realizado pelos pesquisadores Das *et al.* (2007), a dureza do aço AISI D2 em 36h é quase idêntica ao mesmo aço em 84h de criogenia profunda. No entanto, a resistência ao desgaste apresenta diferenças expressivas com longas horas de duração.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo desta seção será descrever como o experimento foi realizado, os materiais utilizados e como eles foram usados, fornecendo detalhes para que possam ser verificados, replicados e comparados por outros estudos.

3.1 Materiais Utilizados

O material utilizado para o experimento nesta pesquisa foi o aço AISI D2 para trabalho a frio. O material estava na condição de barra circular com diâmetro de 38,5 mm e comprimento de 1000 mm. Dessa forma, o diâmetro da barra foi escolhido para que fosse adequado retirar os diversos tipos de corpos de prova de forma que fosse possível utilizar o sistema de criogenia da Universidade Federal do Rio Grande juntamente com o sistema de análise de difratometria DRX. Desse modo, as barras foram cortadas em amostras com 10 mm de espessura e permanecendo o mesmo diâmetro de 38,5 mm. Logo, as faces cilíndricas foram usinadas para a obtenção de faces paralelas

As composições químicas foram determinadas pelo método de espectrometria de emissão ótica, pelo equipamento Foundry-Master Pro da marca *Oxford Instrumets*. Esse equipamento está localizado no Campus Carreiros na Universidade Federal do Rio Grande – RS, disponível no Grupo de Estudos em Fabricação de Materiais (GEFMat) da Universidade.

É importante mencionar que o carbono equivalente foi determinado por meio da equação da American Welding Society (AWS). Essa equação leva em conta os teores de Si.

A Equação 1 é utilizada para determinar o carbono equivalente das amostras.

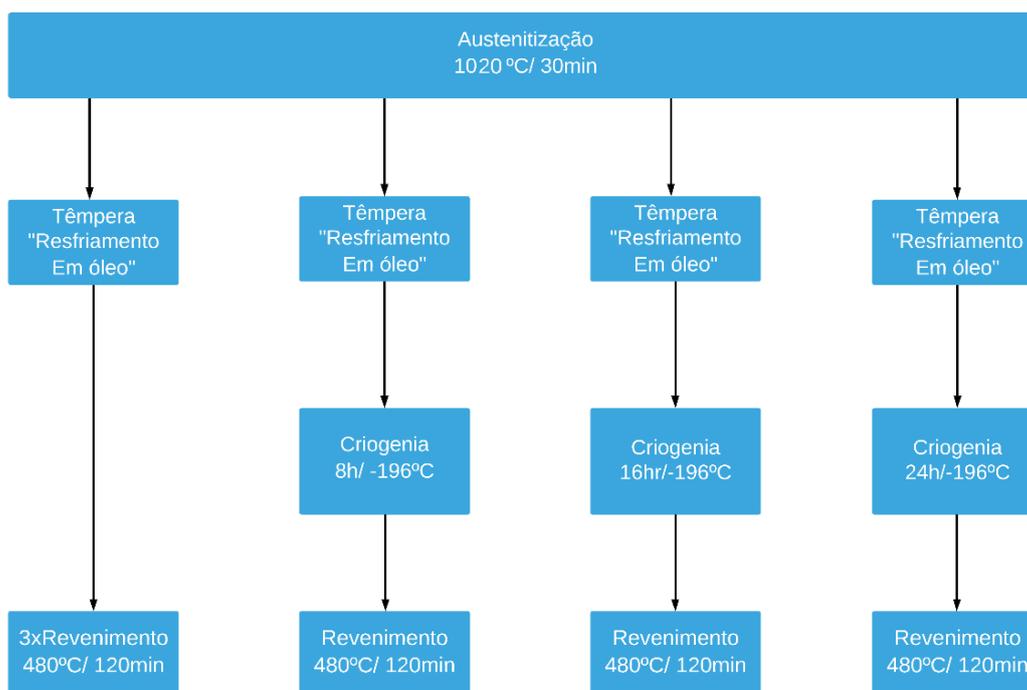
$$CE = C + \frac{Mn+Si}{6} + \frac{Cr+Mo+V}{5} + \frac{Ni+Cu}{15} \quad (1)$$

3.2 Planejamento Experimental

Para todas as análises realizadas foram utilizadas três réplicas das condições para aumentar a confiança dos resultados e melhorar a determinação do erro experimental. No entanto, as análises por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura serão realizadas em apenas uma réplica por limitações do equipamento do equipamento de DRX.

Sendo assim, através da Figura 10 é possível observar o fluxograma dos experimentos. Dessa forma, todos os níveis desta pesquisa são apresentados. Relatando, assim, experimentos sem e com mudança no tempo de criogenia. Portanto, neste diagrama de fluxo são expostas as ordens dos testes dos experimentos.

Figura 10- Fluxograma do tratamento térmico aplicado no presente estudo

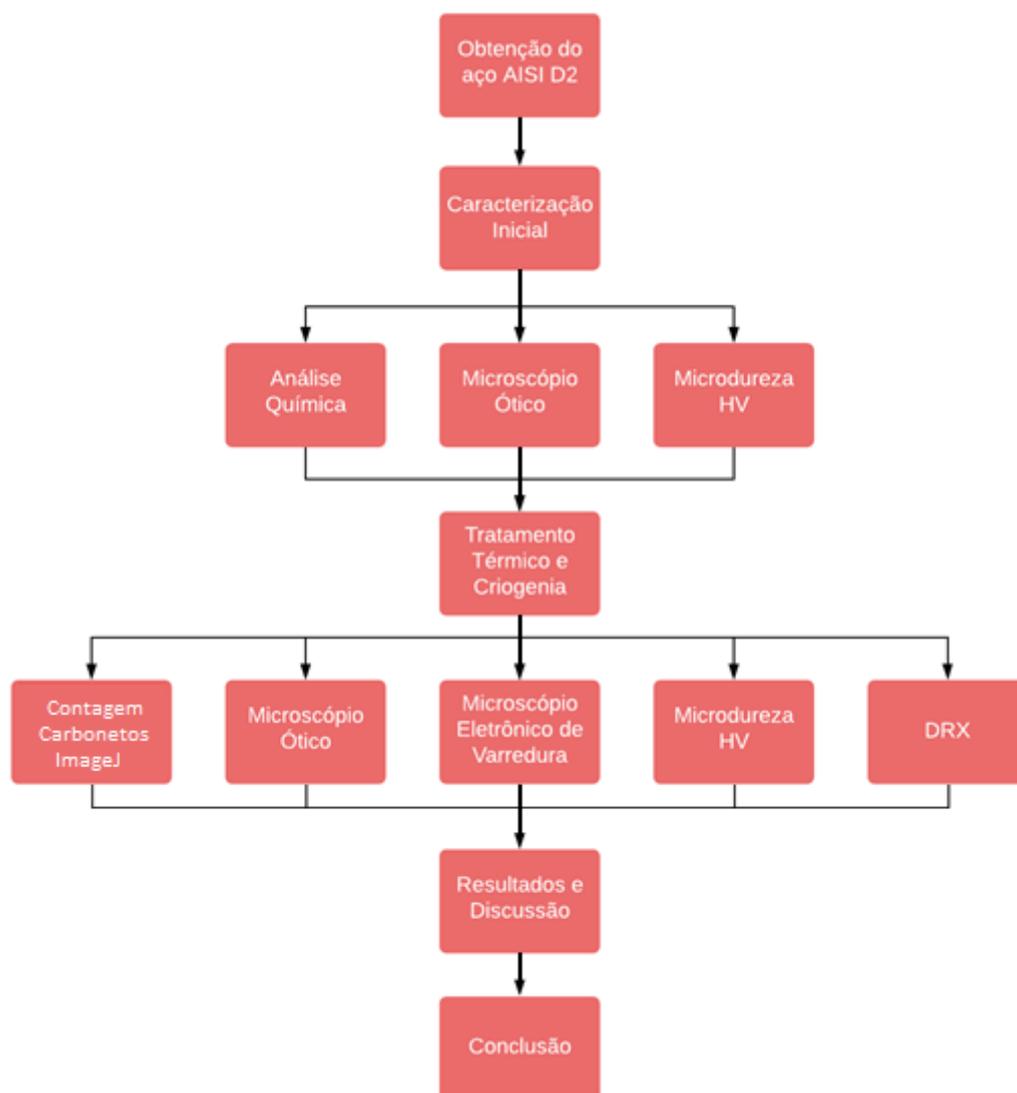


Fonte: próprio autor

Por consequência, o critério de escolha dos fatores teve como base a revisão bibliográfica entre os diversos casos experimentais relatados. Já os níveis e suas variações tiveram como base as limitações dos equipamentos da Universidade, aspectos técnicos e custos envolvidos.

Portanto, o procedimento que será escolhido para esta pesquisa foi dividido em etapas e está apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Fluxograma de avaliação dos resultados

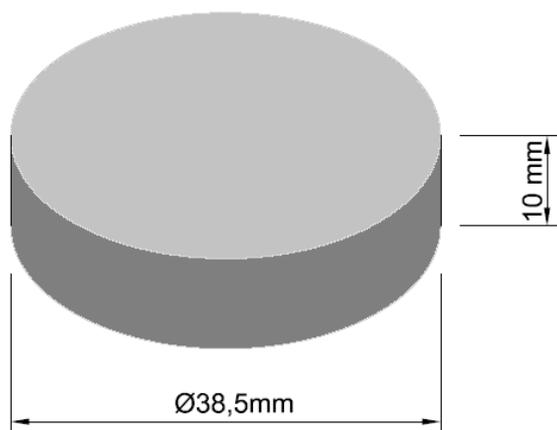


Fonte: próprio autor

3.3 Corpos de Prova

Foram produzidos 25 corpos de prova removidos de uma barra laminada e usinada. No entanto, nesta pesquisa foram utilizados 15 corpos de provas para os experimentos. Assim, as amostras foram finalizadas com diâmetro de 38,5 mm e espessura de 10 mm como é ilustrado na Figura 12.

Figura 12 – Representação dos corpos de prova circular produzido para a pesquisa



Fonte: próprio autor

3.4 Metalografia

Primeiramente, realizou-se a análise metalográfica na seção transversal das amostras seguindo a norma ASTM E3-11 (2001) e foram lixadas com as lixas na ordem de: 120, 240, 320, 400, 600, 800 e 1200 em superfície com água corrente sofrendo rotação de 90° a cada mudança de lixa, e continuaram nesse sentido até que todos os riscos da lixa anterior fossem eliminados (ASTM INTERNATIONAL, 2001).

Após esse procedimento as amostras foram polidas na POLITRIZ AP10 com um disco giratório de feltro em mistura de alumina média de 1µm como abrasivo, concordante com a ASTM E3, 2011. Portanto, quando a superfície tiver um aspecto especular e sem riscos estará pronta para o ataque químico.

Por conseguinte, após a preparação metalográfica, as amostras sofreram ataque químico com reativo Vilella Bain (5 g de ácido pícrico + 5 mL HCl + 95 mL de álcool etílico) por 40 segundos em imersão.

3.5 Caracterização Microestrutural

Os aços foram caracterizados por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com a finalidade de verificar a microestrutura.

Assim, foi utilizado um microscópio óptico OLYMPUS GXAN360, com um programa de captura de imagem ANALYSIS e aumento de 1000x, disponível no laboratório de metalografia da FURG.

Desse modo, os ensaios com o MEV foram realizados no laboratório CEME-SUL da Universidade Federal do Rio Grande com modelo Jeol JSM-6610LV de forma a complementar a análise microestrutural, devido a sua maior resolução em relação ao microscópio óptico. Logo, as micrografias foram obtidas por elétrons secundários e elétrons retroespalhados com um aumento de 1000x a 15.000x.

Contudo, no MEV é possível obter inúmeros modos de imagens. Neste experimento foi utilizado o secondary electron induced (SEI). Assim, é importante mencionar que no SEI os elétrons secundários provem da interação do feixe eletrônico com o material da amostragem, obtendo um contraste gerado pelo relevo da amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Por consequência, os carbonetos secundários foram medidos com a utilização do *software ImageJ*. Assim, receberam uma classificação e medição de acordo com seus tamanhos obtidos pelo tratamento térmico. Logo, através da imagem original o arquivo foi convertido para cor binária e determinada a fração volumétrica da área. Por consequência, os diferentes tamanhos de carbonetos foram separados (máscara) e analisados individualmente de acordo com a classificação de Das, Dutta e Ray (2009). Portanto, com os resultados das três imagens para cada amostra, foi obtido um histograma de distribuição e fração volumétrica dos carbonetos.

De forma a realizar a distribuição de carbonetos do aço AISI D2 por intermédio das micrografias obtidas com MEV utilizou-se um aumento de 1.000x com amostras de cada micrografia. Dessa maneira, para realizar a contagem foi utilizado o *software ImageJ*. O processo de análise, foi o seguinte: (a) a partir da imagem original; (b) escolheu-se a escala padrão, (c) inseriu-se a imagem em 8 Bits, (d) seleciona-se a imagem na opção *grays* para deixar a imagem em tons de cinza, (e) coloca-se a imagem no modo *Threshold* para transformar a imagem em binário com a apropriada reflexão dos carbonetos, (f) realiza-se os processos finais desejados para cada imagem na seleção *binary*, (g) conclui-se com o *analyse particles* para os três diferentes tamanhos de carbonetos (h) seleciona-se a função *overlay mask* de forma que os carbonetos fiquem em ordem crescente e destacados. Logo, com os resultados das três imagens para cada amostra, foi obtido um histograma de distribuição dos carbonetos.

3.6 Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento foram realizados no forno a vácuo tipo Mufla, EDG, 3000/3P, potência de 1700W, capacidade interna de 3L, dimensões internas 150x100x200mm, com controle da temperatura.

Em seguida as amostras foram resfriadas em óleo, com agitação manual. Dessa forma, a descarbonetação dos corpos de prova foram removidas através de lixamento após realização dos ciclos de tratamento térmico no forno a vácuo.

Conseqüentemente, o procedimento adotado nesta pesquisa foi dividido em etapas. A primeira etapa do experimento foi realizada apenas com o procedimento de têmpera. A segunda etapa do experimento foi realizada sem criogenia e com triplo revenimento. Posto isso, o terceiro ciclo foi obtido com têmpera, TCP para 8 horas e revenimento. Sendo assim, a quarta etapa foi realizada com têmpera, TCP para 16 horas e revenimento. Logo, o quinto ciclo foi realizado com têmpera, TCP para 24 horas e revenimento. A Tabela 6 a seguir ilustra os procedimentos realizados com sua identificação, descrição e ciclo térmico utilizado no presente estudo.

Tabela 6- Identificação dos tratamentos térmicos das amostras da presente pesquisa

Identificação	Descrição	Ciclo Térmico
I T	Tempera	1020°C/30min(óleo)
II T + RRR	Tempera + 3 (Revenimentos)	1020°C/30min(óleo) + 3(480°C/2 h)
III T+TCP(8)+R	Têmpera + TCP para 8h + Revenimento	1020°C/30min(óleo) + (-196°C/8h) + 480°C/2 h
IV T+TCP(16)+R	Têmpera + TCP para 16h + Revenimento	1020°C/30min(óleo) + (-196°C/16h) + 480°C/2 h
V T+TCP(24)+R	Têmpera + TCP para 24h + Revenimento	1020°C/30min(óleo) + (-196°C/24h) + 480°C/2 h

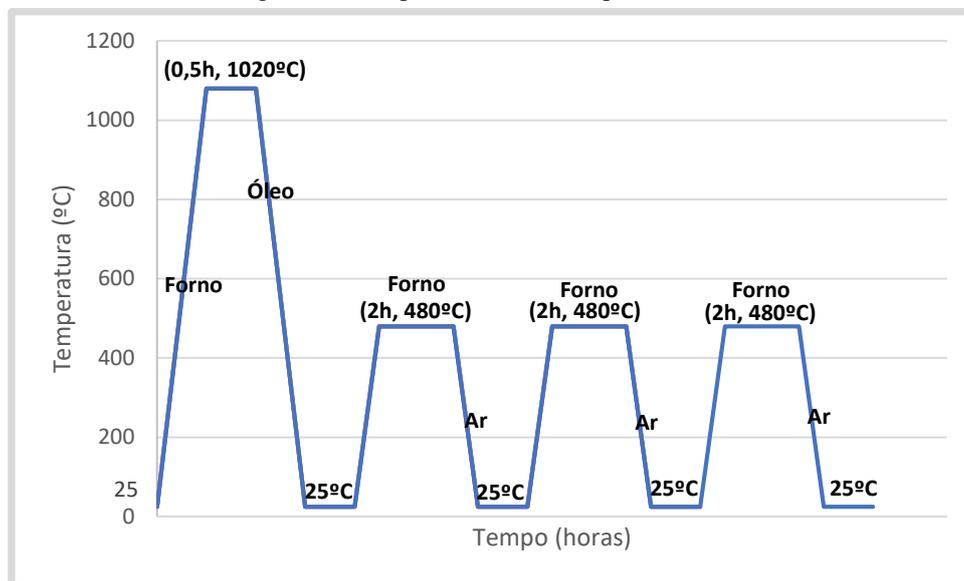
Fonte: próprio autor.

Para distinguir as amostras submetidas a diferentes tempos de espera a -196°C no tratamento criogênico profundo (TCP), foram atribuídos códigos que consistem no símbolo TCP seguido por um número, indicando o tempo de espera em horas, por exemplo. O código de amostra TCP-24 implica que esta foi submetida a tratamento criogênico e ao tempo de espera de 24 h a -196°C mais revenimentos subsequentes.

Por conseguinte, o tratamento térmico no segundo experimento é explicitado no gráfico da Figura 13, e envolveu i) aquecimento das amostras para austenitização sob forno a vácuo em 1020 °C por 30 min; (ii) imersão para resfriamento em óleo e (iii) revenimento

triplo em 480°C por 120min. A Figura 13 a seguir ilustra o procedimento do segundo experimento desta pesquisa.

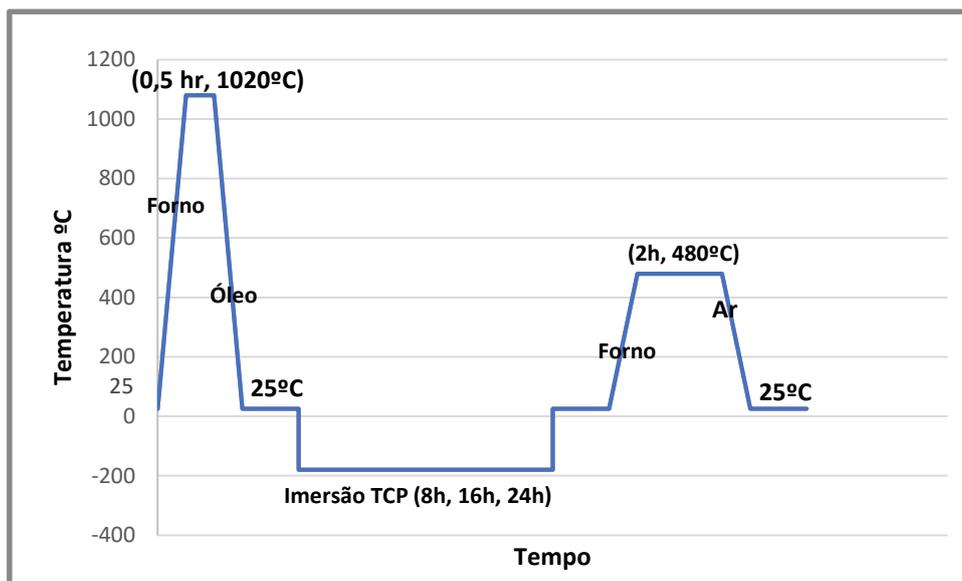
Figura 13 – Etapa II da serie de experimentos



Fonte: próprio autor.

O tratamento térmico nas etapas III, IV e V envolveram o (i) aquecimento das amostras para austenitização em 1020 °C por 30 min; (ii) imersão para resfriamento em óleo calmo; (iii) transferência para tratamento de criogenia profunda em nitrogênio líquido e mantendo por diferentes tempos de imersão em 8 hrs, 16hrs e 24hrs em temperatura de -196°C e finalmente (iv) revenimento de 480°C por 120min. A Figura 14 a seguir ilustra o tratamento térmico com a utilização do TCP.

Figura 14 - Etapas III, IV e V série de experimentos com criogenia



Fonte: próprio autor

Dessa forma, é importante mencionar que a lacuna entre a têmpera e a etapa criogênica pode ser considerada como desprezível, devido ao fato de que após o resfriamento das peças o tratamento criogênico já foi realizado por imediato (inferior a cinco minutos).

No ambiente da criogenia o nitrogênio encontrava-se em -196°C quando as peças foram resfriadas de maneira brusca. Importante mencionar que a descarbonetação e a oxidação dos corpos de prova foram removidas através de lixamento após a realização dos ciclos de tratamento térmico.

3.7 Ensaio de Microdureza

O ensaio de dureza Vickers (HV) baseia-se em aplicar uma carga pré-estabelecida com um penetrador piramidal sobre a superfície do material de estudo após passar pelos procedimentos da metalografia. Dessa forma, a impressão tem um aspecto de pirâmide e o valor da dureza é calculado a partir da média das duas diagonais de sua base que formam um losango regular. Logo, essas diagonais são medidas através de uma ocular presente na máquina de dureza.

Isto posto, os ensaios de microdureza foram realizados no GEFMat, utilizando um microdurômetro HV2 SHIMADZU equipado com um penetrador Vickers que utiliza faixa de aplicação de carga entre 0,05 gf e 2kgf.

Dessa forma, para realizar os ensaios de análise de dureza foram realizadas três réplicas para propiciar uma melhor confiança nos resultados e melhorar a resposta do erro experimental.

À vista disso, as amostras do aço AISI D2 tratadas foram submetidas ao ensaio de microdureza Vickers após o polimento de suas superfícies. Importante frisar que os ensaios de microdureza Vickers foram realizados com uma carga de 0,3 Kg e um tempo de aplicação de carga de 10s.

Consequentemente, os recuos para medição da microdureza da matriz foram cuidadosamente medidos com a mesma distância entre as marcações. Dessa maneira, ao menos 12 leituras foram realizadas descartando-se a maior e a menor para estimar o valor médio da microdureza em face de cada corpo de prova. Assim, os ensaios foram realizados conforme a norma ASTM E 384-17 que orienta o melhor método de análise para eliminar os erros.

Portanto, o objetivo deste ensaio foi verificar se houve mudança significativa de microdureza com os ciclos de tratamentos térmicos aplicados, especialmente após o tratamento criogênico.

3.8 Análise de Fase por Difração de Raios-x

Após obter as imagens no MEV a difração de raio-X (DRX) foi realizada. À vista disso, é importante mencionar que o equipamento de difratometria de raios-x utilizado é pertencente ao laboratório CEME-SUL da Universidade Federal do Rio Grande. Desse modo, o CEME-SUL está equipado com um Difratômetro D8 ADVANCE/DAVINCI com radiação $K\alpha$, do fabricante BRUKER. Logo, os parâmetros empregados foram: tensão de 40 kV, goniômetro com raio de 420 mm, corrente de 40 mA e varredura 2θ de passo de 2° na faixa de 30 a 90° sendo $0,2^\circ$ por segundo.

Por consequência, a fração volumétrica de γ_R foi estimada de acordo com a norma ASTM E975-00, considerando os picos de difração de (1 1 0), (2 0 0), (2 1 1) e (3 1 0) de martensita e (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1) de γ_R (DAS; DUTTA; RAY, 2013, DAS; DUTTA; RAY 2010a).

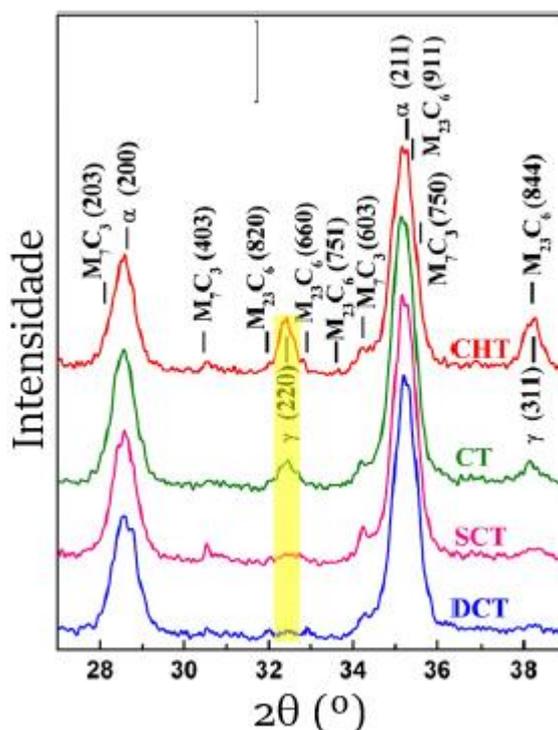
Dessa maneira, utiliza-se a técnica de difração de raios-x para a análise estrutural e de fases presentes em uma amostra através da difração de raios-x juntamente com a sua interação com o material cristalino. Assim, essa difração acontece quando o comprimento da

radiação incidente é da mesma ordem de grandeza que a distância interplanar do material a ser analisado. Sendo assim, quando os raios-x incidem sobre o material, ocorre o espalhamento de raios-x em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente (WASEDA; MATSUBARA; SHINODA, 2011).

Consequentemente, se as ondas espalhadas estiverem em fase ocorrerá um pico de intensidade cristalina, caso não estejam acontecerá uma interação destrutiva sem geração de picos. Sendo assim, é possível obter diversas informações dos materiais como as fases presentes, os parâmetros de rede do material, a determinação da estrutura cristalina, a identificação do tamanho do grão cristalino e das tensões residuais (WASEDA; MATSUBARA; SHINODA, 2011).

Para a realização dos diagramas de difração foram utilizados parâmetros de operação em um intervalo angular de $30^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ e velocidade de varredura angular de $2^\circ/\text{min}$. Através da difração de raios-x é possível determinar se existe a presença de austenita retida nas amostras. Nessa técnica é possível identificar uma estrutura cristalina presente, pois cada sistema cristalino apresenta um padrão de difração específico como mostra na Figura 15 a seguir (DAS; DUTTA; RAY, 2013, DAS; DUTTA; RAY 2010a).

Figura 15 - Difratoograma com diferentes condições de tratamento subzero usando radiação Mo K α de um aço AISI D2



Fonte: adaptado de (DAS; DUTTA; RAY, 2010a)

Os dados foram calculados através de uma tabela com a intensidade da reflexão e os seus respectivos ângulos 2θ , medidos pelo goniômetro. Dessa forma, os difratogramas foram construídos utilizando-se o *software Origin* (versão 8.1) e os resultados foram apresentados na forma gráfica com as intensidades no eixo das ordenadas e os ângulos de difração (2θ) no eixo das abscissas. Conseqüentemente, os picos neste ensaio foram comparados com as fichas cristalográficas do *Inorganic Crystal Structure Database – ICSD*, com a finalidade de identificar as fases presentes e avançar na caracterização do material. Portanto, para a análise quantitativa foram consideradas somente as fases austenita retida e martensita, devido ao ruído de fundo dos difratogramas impedirem a indexação dos carbonetos presentes na matriz (FANTINI, 2019).

3.9 Tratamento Criogênico

O tratamento criogênico foi realizado em uma unidade específica da universidade: o centro integrado de análises da Universidade Federal do Rio Grande (CIA/FURG).

Por consequência, o nitrogênio líquido é armazenado em tanques e, com a ajuda de linhas de transferência é direcionado para um cilindro. Assim, o suprimento do nitrogênio é regularizado com válvulas solenoide.

Logo após o tratamento térmico de têmpera no forno, as amostras são levadas para a CIA. Por consequência, o tratamento criogênico profundo foi realizado usando nitrogênio líquido como meio. Portanto, após a austenitização, as amostras foram imediatamente submetidas ao processamento criogênico em temperatura ambiente de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Logo, foram mantidas nessa temperatura por diferentes durações (8, 16, 24h) em lotes separados e com três amostras para cada etapa para aumentar a confiabilidade.

3.10 Revenimento

Após o tratamento criogênico as peças retornam para o laboratório e sofreram o tratamento de revenimento no forno a vácuo. A Tabela 7 a seguir indica os parâmetros padrão utilizados em todas as amostras para o revenimento do aço AISI D2.

Tabela 7 - Procedimento de revenimento no presente experimento

Material	Resfriamento	Temperatura	Tempo
AISI D2	AR	480°C	2h

Fonte: próprio autor

A temperatura de revenimento está de acordo com os experimentos realizados por Nanesa, Touazine, Jahazi (2015) e Surberg, Stratton e Lingenhöle (2008) e que relataram um melhor aproveitamento nas propriedades deste aço para aumento da dureza no aço AISI D2.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A composição química dos materiais utilizados está de acordo com o padrão ASTM conforme mostrado na Tabela 8. Dessa forma, os resultados da Tabela 8 validam que o aço selecionado está em conformidade com a especificação da norma ABNT NBR NM 122-1 para a faixa de composição química para o aço D2. Logo, foram realizadas três análises no material em pontos distintos para apresentar a média dos valores encontrados para cada elemento químico.

Tabela 8- Composição química média da amostra

Elemento	%C	%Cr	%Mn	%P	%S	%Si	%V	%Mo
Resultado	1,59	12,6	0,332	0,0250	0,0079	0,509	0,814	0,890
Elemento	%Al	%Co	%Cu	%Nb	%Ni	%W	%Sn	
Resultado	0,0415	0,0198	0,0742	0,0347	0,166	0,0713	0,0077	

Fonte: próprio autor.

A Figura 16, a seguir, ilustra o estado do aço AISI D2 como foi recebido. À vista disso, mostra-se a microestrutura inicial antes do tratamento de têmpera na condição recozida como mostra a Figura 16.

Figura 16 - Micrografia com MO da microestrutura inicial do aço ferramenta AISI D2 (condição recozida) com aumento de 1.000x. Mostrando os carbonetos primários grandes (CPG) e os carbonetos secundários grandes (CSG) e carbonetos secundários pequenos (CSP)



Fonte: Próprio autor

A matriz é composta de ferrita e carbonetos globulares. Observa-se também a presença de carbonetos eutéticos e secundários, de austenita retida e de martensita (BOMBAC *et al.*, 2013; DAS; DUTTA; RAY, 2013).

A Tabela 9, a seguir, ilustra a dureza do aço AISI D2 inicial. Por consequência, a medição foi realizada na escala Vickers em 10 endentações, ilustrando que o material não apresenta algum tratamento térmico. À vista disso, a amostra apresenta a dureza característica esperada. O aço AISI D2 apresentou dureza média inicial de $218 \pm 10 \text{ HV}_{0,3}$. Os valores estão de acordo com as informações fornecidas pelo fabricante, que indicou uma dureza de 213 HB para os aços AISI D2. Na conversão da escala Brinell para a escala Vickers, o valor é de aproximadamente 222 HV.

Tabela 9 – Média da dureza do aço ferramenta no estado inicial como recebido.

Dureza Vickers

$218 \pm 10 \text{ HV}_{0,3}$

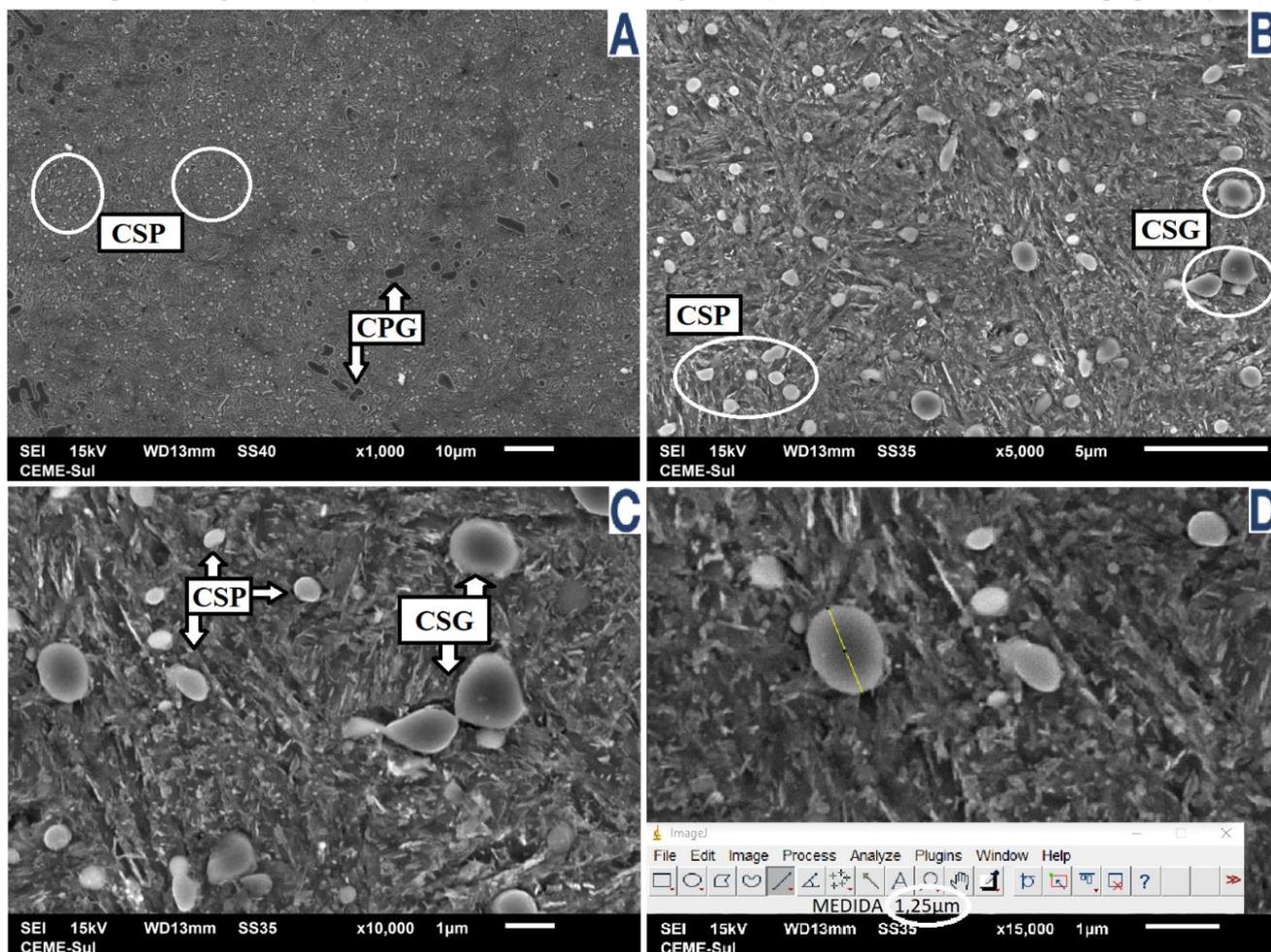
Fonte: próprio autor

4.1 Análise de Processo de Têmpera no aço AISI D2 (etapa I)

Após serem submetidas ao processo de austenitização e resfriamento em óleo, as amostras foram analisadas através de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e DRX.

Os corpos de prova são temperados em fornos a vácuo devido a preocupação com a descarbonetação das peças. A Figura 17 representa a microestrutura do aço AISI D2 após o tratamento térmico de têmpera pelo MEV. Assim, a peça foi austenitizada a 1020°C e resfriada em óleo. Por consequência, exibe a presença de carbonetos eutéticos, secundários martensita e austenita retida, o reagente utilizado foi Vilella- 40 segundos. A figura 17-D demonstra o processo de medição e identificação dos carbonetos com a ferramenta manual do *software ImageJ*.

Figura 17 - Microestrutura da etapa I (somente temperada) pelo MEV em quatro ampliações. Mostrando os carbonetos primários grandes (CPG) e os carbonetos secundários grandes (CSG) e carbonetos secundários pequenos (CSP)



Fonte: próprio autor

O comportamento do revenimento pode ser atribuído às seguintes transformações: I precipitação de carbonetos de transição (220 ° C), II precipitação de cementita (220-350 ° C), III decomposição da austenita retida (600-650 ° C) e IV precipitação de carbonetos de liga secundária (450-700 ° C) (VILLA *et al.*, 2014).

Observa-se também a presença de austenita retida e carbonetos secundários nas amostras do tratamento térmico de têmpera. Dessa forma, as partículas de carboneto são distinguidas por limites escuros, ao contrário das regiões da γ_R (DAS; DUTTA; RAY, 2013).

Consequentemente, após a têmpera convencional, a microestrutura é composta de martensita, uma mistura dos carbonetos M_2C e $M_{23}C_6$ e austenita retida. Este último pode se decompor em ferrita e cementita durante o revenido subsequente entre 300°C e 500 °C, afetando, assim, as propriedades mecânicas da liga (TYSHCHENKO *et al.*, 2010; FARINA

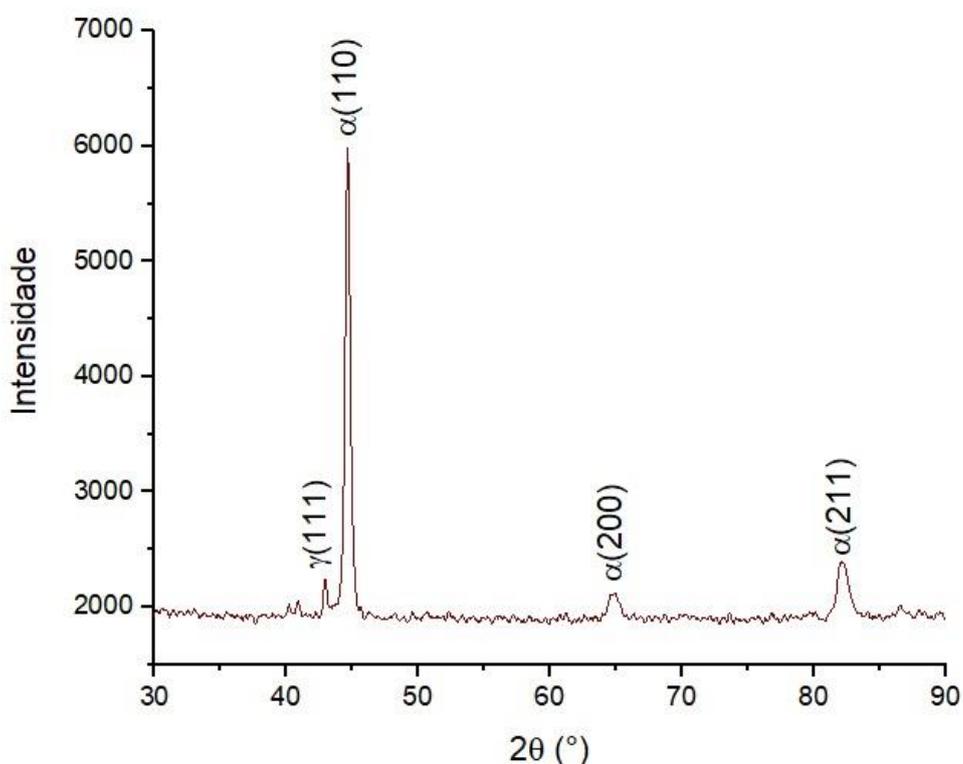
2013). Portanto, a microestrutura da amostra temperada é composta por ripas de martensita e um fino filme de γ_R semelhante com a pesquisa de Li e Wu 2015a.

Conclui-se, então, que os principais carbonetos precipitados no aço AISI D2 de acordo com o tratamento térmico de têmpera são do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$. Encontra-se também martensita e pequena presença de γ_R em consonância com os estudos de Nanesa, Bougakoff e Jahazi (2016). Dessa forma, os carbonetos secundários pequenos também se nuclearam durante o estágio inicial da têmpera e essa é a razão pela presença dessas partículas em amostras do tratamento de têmpera (DAS; DUTTA; RAY, 2013).

Por conseguinte, a formação de MC, M_2C (mesma composição química dos carbonetos M_7C_3), e carbonetos $M_{23}C_6$ são possíveis com base em cálculos termodinâmicos (BOMBAC *et al.*, 2013).

A Figura 18 representa o resultado do DRX da microestrutura do aço AISI D2 após o tratamento térmico de têmpera.

Figura 18 - Difratoograma do aço ferramenta AISI D2 austenitizado a 1020°C e resfriado em óleo. Mostrando a presença de austenita no pico (111) e a presença de ferrita nos demais picos (110), (200) e (211)



Fonte: Próprio autor

Assim, através da Figura 18 observa-se a difração do plano γ (111) para a austenita no ângulo de 43° (2θ) em acordo com o resultado obtido por Borges *et al.*, (2021). Sendo possível confirmar a presença de austenita retida neste ciclo I.

A pesquisa de GILL *et al.*, (2011) esclarece que o principal tipo de carboneto encontrado no aço após a têmpera é o M_7C_3 . Logo, de acordo com GILL *et al.*, (2011) o carboneto $M_{23}C_6$ é outro elemento atuante principal no aço AISI D2 e severamente grosseiro que cresce de acordo com o aumento da temperatura de têmpera.

Dessa forma, a estrutura martensítica típica de amostras temperadas antes do tratamento criogênico profundo consiste em uma matriz, feita de ripas de martensita, bem como uma fração substancial de γ_R entre as ripas de martensita em consonância com a pesquisa de Li e Wu 2015a.

Em um estudo realizado por Fantini (2019), somente a amostra temperada possuía uma quantidade significativa de γ_R , na ordem de 10,80%, mas para a etapa de TCP-24 encontrou-se 3,9% de γ_R . Na pesquisa realizada por Das, Dutta e Ray (2013) a γ_R nas amostras da etapa I foi de 9,8 \pm 0,7%. Por consequência, no estudo realizado por Li, Wu (2015) e GILL *et al.*, (2011) que realizaram um processo análogo a etapa I da presente pesquisa, uma grande quantidade de austenita retida (23,25%) foi encontrada após a têmpera e a γ_R não se pode transformar em martensita completamente. Portanto, pode-se concluir que as amostras somente sem criogenia exibem quantidades significativas de γ_R , ao contrário das amostras com tratamento criogenico que será debatido nos próximos capítulos deste presente estudo.

4.2 Análise Microestrutural

O processo convencional (etapa II) apresenta uma etapa que recebeu austenitização a 1020° , resfriamento em óleo e triplo revenimento de 480°C . Esse ciclo foi realizado sem criogenia.

4.2.1 Processo Convencional (etapa II)

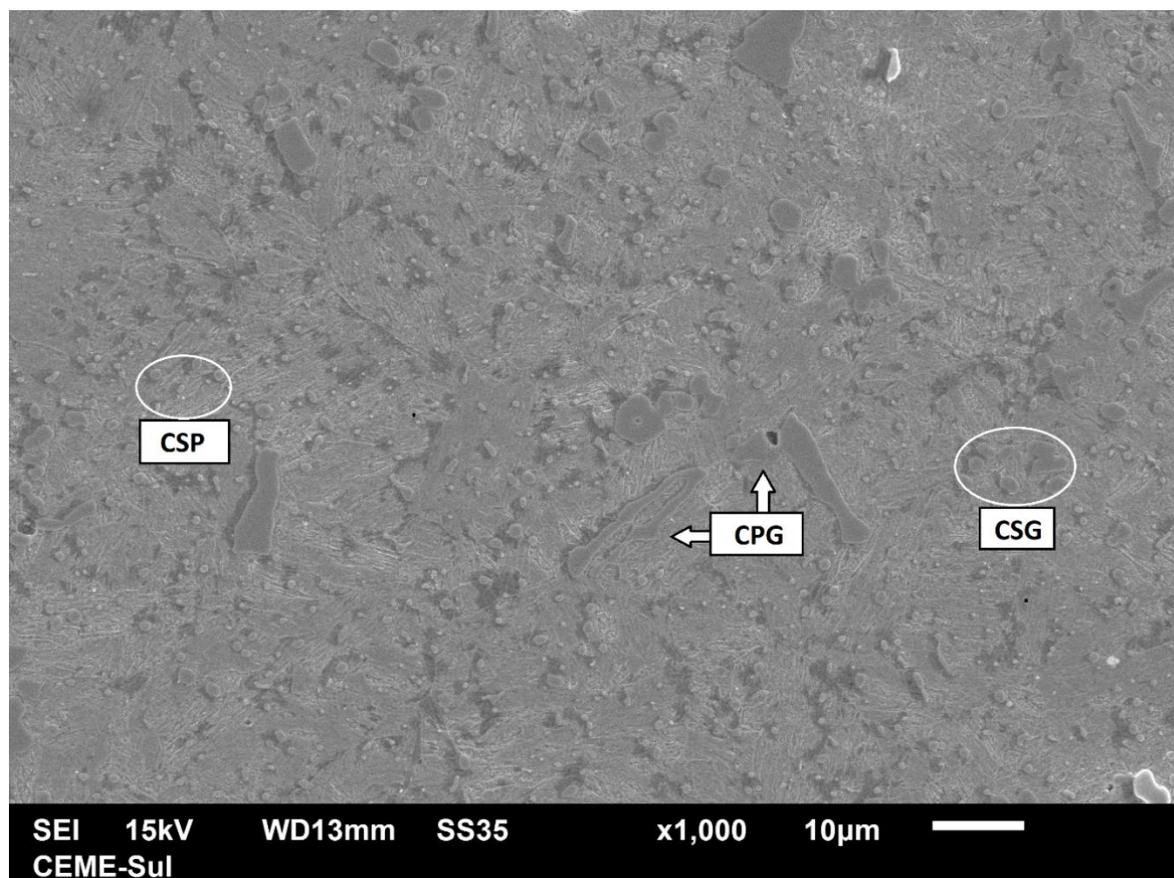
A martensita não revenida é indesejável, pois é quebradiça. Assim, o processo de revenimento é necessário para aliviar a tensão residual. É importante relatar que durante o primeiro revenimento, a tensão na martensita é liberado e a amostra encolhe. Logo, isso é

estabilizado pelo segundo e pelo terceiro revenimento à medida que os carbonetos se dissolvem (SURBERG; STRATTON; LINGENHÖLE, 2008).

Por consequência, ao comparar a microestrutura de têmpera (etapa I) com a microestrutura do aço na etapa II (Figura 28), encontra-se um número menor de carbonetos. Indicado, assim, que os carbonetos são parcialmente dissolvidos no tratamento térmico.

A Figura 19 apresenta a imagem da microestrutura do aço AISI D2 na etapa II com ampliação de 1.000x. Logo, é possível observar o material composto por múltiplos carbonetos de diversos tamanhos, no entanto estes apresentam maior homogeneidade distribuídos em uma matriz martensítica junto com a γ_R . Vale ressaltar, que os carbonetos estão em tamanhos distintos e a microestrutura é composta por carbonetos grandes ($> 5 \mu\text{m}$) e por carbonetos globulares pequenos ($\leq 5 \mu\text{m}$) distribuídos na matriz martensítica. Além disso, é possível observar carbonetos eutéticos ou carbonetos primários conforme analisados nos estudos de Gobbi *et al.*, (2019).

Figura 19 - Etapa II: microestrutura do aço AISI D2 austenitizada a 1020°C e resfriado em óleo com triplo revenimento na temperatura de 480°C pelo MEV, ataque Vilella 40s



Fonte: Próprio autor

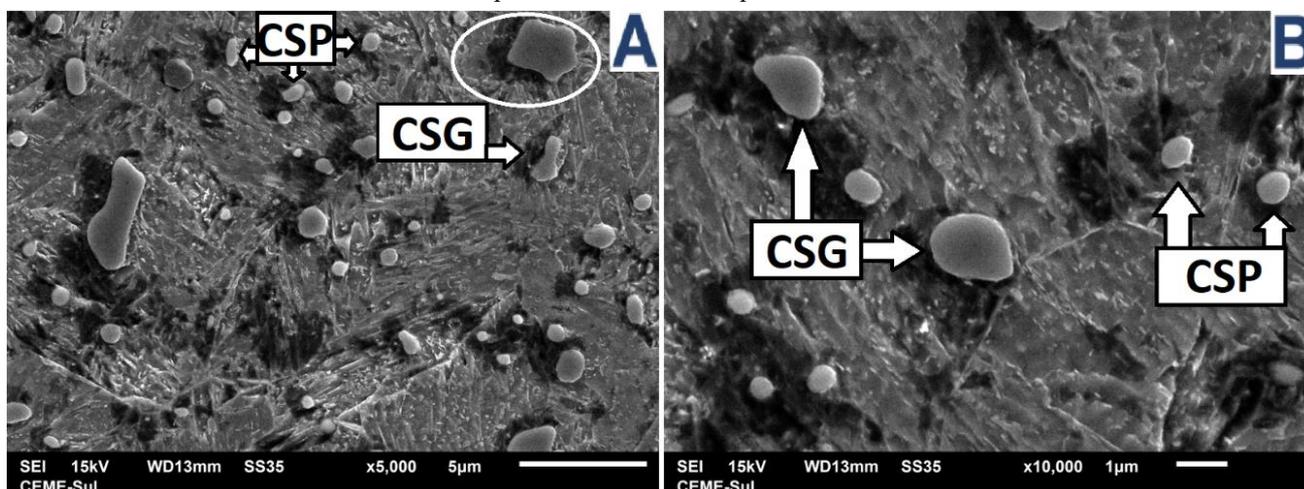
Alguns carbonetos primários são significativamente achatados (têm uma proporção mais parecida com o número 1, pois são alongados) em comparação com os carbonetos secundários como é relatado pela pesquisa de Das, Dutta e Ray (2013). Assim, os carbonetos secundários apresentam o formato de pequenas formas esféricas em matriz martensítica. Os CSP e CSG parecem ser mais uniformemente distribuídos nas amostras da etapa II do que nas amostras da etapa I como mostra a Figura 19.

Após sofrer têmpera, criogenia e triplo revenimento, etapa II, é possível relatar um acréscimo dos CSG pela precipitação secundária no revenimento. Dessa forma, o carbono aprisionado na estrutura metálica pode ligar-se com os elementos (Cr, Mo e V) que estavam na solução sólida, compondo novos carbonetos, como relata estudos de Moscoso *et al.*, (2020).

À vista disso, é importante relatar que as microestruturas de todas as etapas exibem uma distribuição não uniforme de carbonetos secundários grandes dendríticos e uma distribuição uniforme de pequenos carbonetos secundários quase esféricos em matriz de martensita temperada; a γ_R pode ocasionalmente ser revelada na amostra da etapa convencional (DAS; DUTTA; RAY, 2008).

A Figura 20 ilustra a etapa II do experimento. Assim, observa-se a microestrutura do aço AISI D2 austenitizada a 1020°C e resfriado em óleo com triplo revenimento na temperatura de 480°C, ataque Vilella 40 segundos. Dessa forma, identifica-se, carbonetos eutéticos e secundários, e a presença de carbonetos nanométricos de revenido, que delineiam a estrutura martensítica (FARINA *et al.*, 2013).

Figura 20 - Etapa II: microestrutura do aço AISI D2 austenitizada a 1020°C e resfriado em óleo com triplo revenimento na temperatura de 480°C, ataque Vilella 40s



Fonte: próprio autor.

Consequentemente após têmpera e 03 revenimentos, as microestruturas podem ser visualizadas aonde também é possível perceber um aumento dos carbonetos pela precipitação secundária no revenimento. De acordo com Moscoso *et al.*, (2020), é possível observar um aumento na quantidade de carbonetos menores (220-350 nm), na ordem de 25% em média confirmando que os carbonetos são dissolvidos pelo tratamento térmico (MOSCOSO *et al.*, 2020).

Conclui-se que as tensões internas acontecem quando as contrações térmicas ocorrem dentro do material durante o tratamento criogênico. No entanto, por a martensita ser uma estrutura indesejável devido à sua fragilidade, o processo de triplo revenimento foi necessário para aliviar as tensões residuais dos materiais. Sendo assim, o revenimento também aumenta a tenacidade e a resistência e, assim, fornece estabilidade dimensional ao material (DEMIR, TOKTAS; 2018).

4.3 Processos com TCP

A etapa III da pesquisa consiste em realizar o tratamento térmico no aço AISI D2 austenitizado a 1020°C e resfriado em óleo aplicando-se TCP para 8h mais revenimento a 480°C por 120min.

4.3.1 Etapa III da pesquisa (TCP 8hrs)

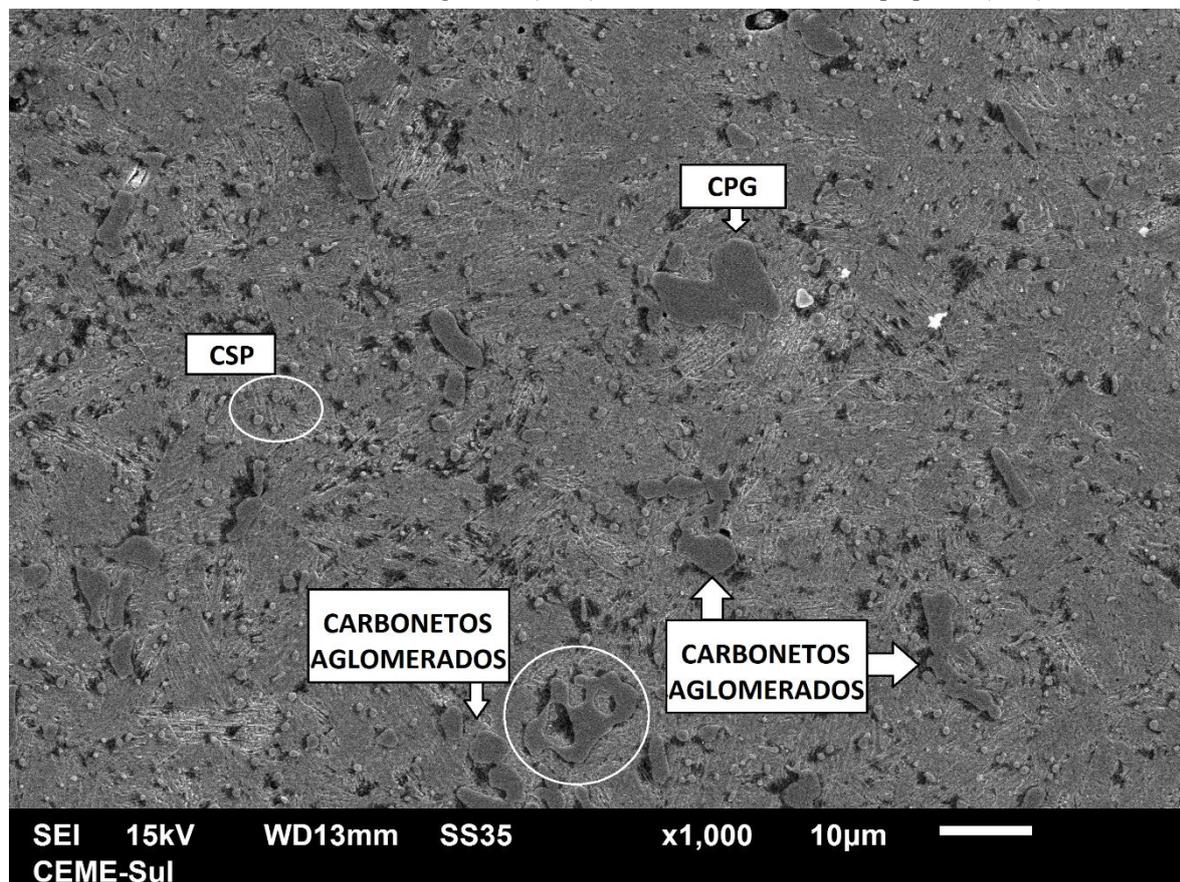
No tratamento criogênico em 8 horas os carbonetos primários são grandes e alongados enquanto os carbonetos secundários são quase esféricos. Assim, a distribuição de carbonetos primários não é uniforme, ao contrário da distribuição uniforme dos carbonetos secundários como mostra a Figura 21.

Por conseguinte, durante o tratamento criogênico profundo ocorre envelhecimento da martensita, propiciando um refinamento dos carbonetos nanométricos de precipitados após o revenimento (FARINA *et al.*, 2013).

As microestruturas revelam que os carbonetos primários têm comprimento na faixa de 5 a 20 μm com inúmeros carbonetos secundários na matriz de martensita temperada como observa-se na Figura 21. Sendo assim, os carbonetos primários podem ser distinguidos dos carbonetos secundários como relata os experimentos de Das, Dutta e Ray (2008).

Na figura 21, observa-se a etapa III austenitizada a 1020°C e resfriado em óleo com tratamento criogênico profundo de 8hrs com revenimento de 420°C por 120min, ataque Vilella 40s.

Figura 21 - Microestrutura do aço AISI D2 para a etapa III. Mostrando os carbonetos primários grandes (CPG) e os carbonetos secundários grandes (CSG) e carbonetos secundários pequenos(CSP)

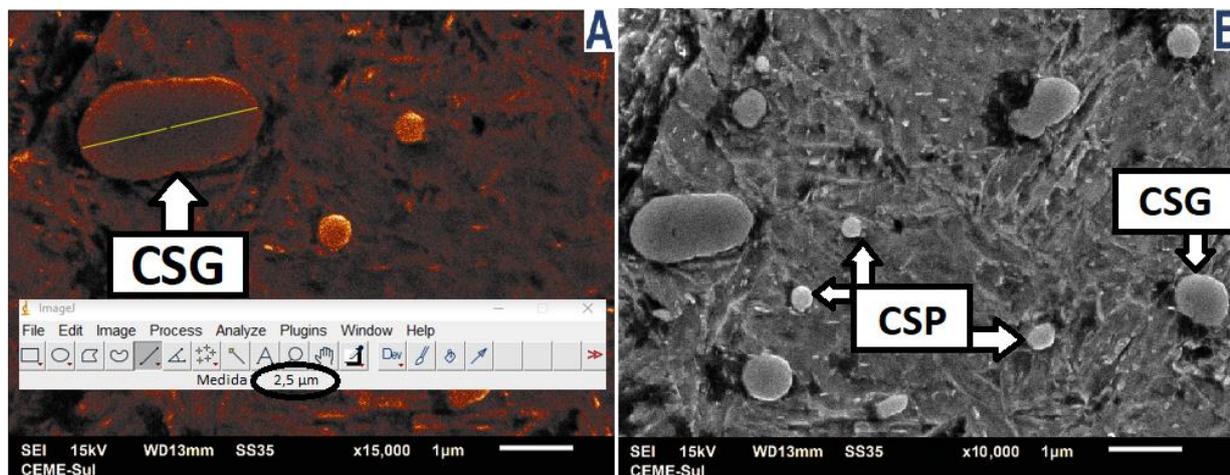


Fonte: próprio autor.

Após o TCP de 8 horas, uma grande quantidade de pequenos carbonetos fora produzida. Desta forma, o tempo de encharque, em temperaturas criogênicas, é essencial para a precipitação mais fina dos carbonetos.

De acordo com a Figura 22, duas faixas de tamanho diferentes dos carbonetos secundários podem ser identificadas em micrografias MEV com ampliação de 10.000× e 15.000x. A micrografia aparentemente mostra que a precipitação de carboneto é maior nas amostras com TCP do que na amostra sem tratamento criogênico. Logo, as amostras com TCP têm maior precipitação e distribuição uniforme de partículas finas de carbonetos secundários do que as amostras sem o tratamento criogênico (DAS; DUTTA; RAY, 2007).

Figura 22 - Etapa III: microestrutura do aço AISI D2 austenitizada a 1020°C. Têmpera + TCP para 8h + Revenimento, ataque Vilella 40s



Fonte: próprio autor.

Das *et al.*, (2007) sugere que os CSP são mais ricos em elementos de liga (particularmente com Cr) nas amostras de TCP-8 em comparação com as amostras etapa I e II. Em contraste, os CSG são mais ricos em elementos de liga (principalmente Cr, V) do que os CSP para amostras da etapa I.

Na pesquisa de Singh, Gill e Dogra (2017), foram encontrados alguns traços aleatórios de γ_R que podem ser vistos na microestrutura de amostra em todas as etapas de TCP. No entanto, não conseguiram fazer a γ_R se transformar em martensita completamente.

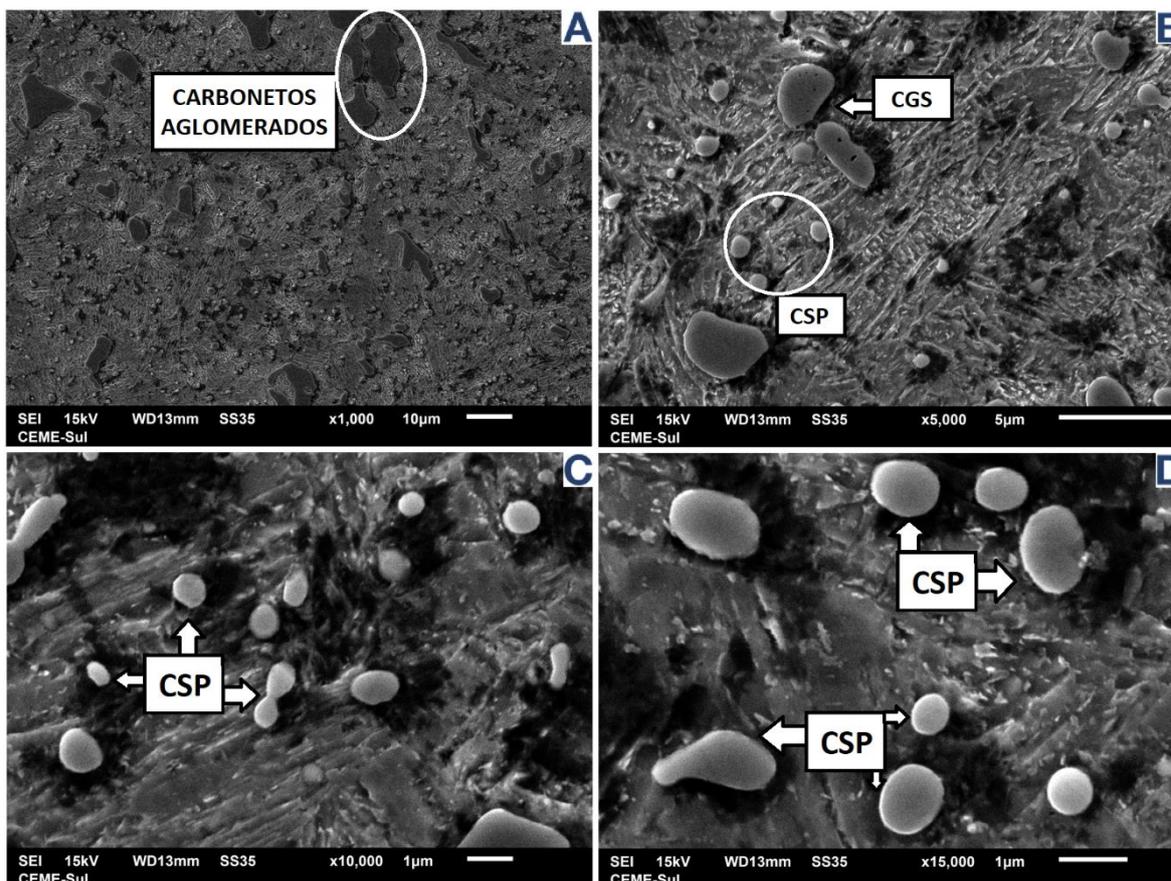
4.3.2 Etapa IV da pesquisa (TCP 16hrs)

A etapa IV da pesquisa consiste em uma microestrutura do aço AISI D2 austenitizada a 1020°C e resfriado em óleo aplicando-se TCP por 16 horas mais revenimento a 480°C por 120min. A Figura 23 demonstra a micrografia do experimento IV ocorrido com o microscópio eletrônico de varredura.

Dessa forma, é possível observar grandes regiões com contornos alongadas dendríticas que representam carbonetos primários, enquanto que os carbonetos secundários aparecem como pequenas esferas em consonância com a pesquisa de Das, Dutta, Ray (2010).

Assim, a inserção da criogenia na etapa IV fez com que a quantidade de carbonetos secundários pequenos aumente após revenimento (MOSCOSO *et al.*, 2020). Os carbonetos aparentam estar distribuídos de maneira mais uniforme nas amostras de tratamento criogênico profundo em 16 horas do que em 8 horas.

Figura 23 - Etapa IV: microestrutura do aço AISI D2 austenitizada a 1020°C Têmpera + TCP para 16h + Revenimento, ataque Vilella 40s



Fonte: próprio autor

A Figura 23 C e D trouxe imagens MEV da microestrutura de amostras tratadas na etapa IV. A microestrutura é composta de martensita, carbonetos primários, carbonetos secundários grandes e carbonetos secundários pequenos. À vista disso, a comparação entre as microestruturas obtidas após o tratamento criogênico e o tratamento convencional indica que existe uma fração volumétrica maior de carbonetos secundários pequenos presente na microestrutura após o TCP-16 conforme os estudos de Nanesa e Jahasi (2014).

Quando o aço austenitizado é submetido a uma etapa de TCP-16, observa-se um aumento do número de carbonetos dispersos na matriz. Dessa forma, o tratamento criogênico causa distorção da rede de martensita devido ao aumento do volume, enquanto o TCP está transformando a maior parte da austenita em martensita (GOOB *et al.*, 2019).

Dessa maneira, o TCP-16 em comparação com o tratamento convencional, induz a precipitação de carbonetos mais finos com fração de volume mais alta e distribuição mais uniforme (DAS; DUTTA; RAY, 2013).

No entanto, Li, Wu (2010) esclarecem que a γ_R será consideravelmente reduzida depois que a amostra é submetida a nitrogênio líquido. A topografia da γ_R é exibida como um fino filme em nanoescala com uma faixa de espessura de 20-60 nm entre as ripas de martensita e existe de forma estável mesmo após um tempo prolongado de imersão em nitrogênio líquido.

O TCP-16 produz tensões internas como resultado da transformação da γ_R em martensita. Além disso, a super saturação de martensita em temperaturas criogênicas aumenta sua distorção de rede e a instabilidade termodinâmica que promove átomos de carbono e elementos de liga para segregar nos defeitos cristalinos próximos (SINGH; GILL; DOGRA, 2017).

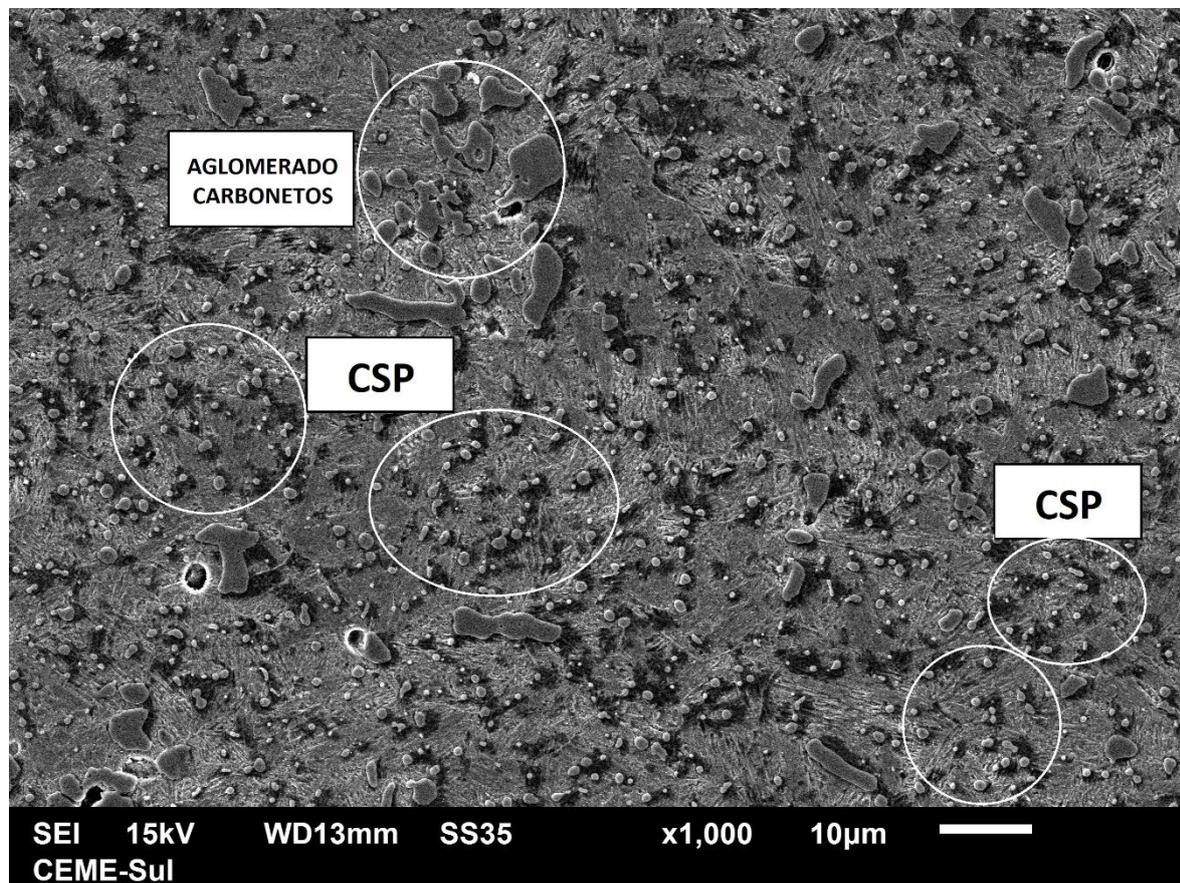
Por consequência, a martensita torna-se supersaturada com a diminuição da temperatura de -196°C em 16 horas de TCP e esse fenômeno, por sua vez, aumenta sua distorção de rede e instabilidade termodinâmica, resultando na segregação de átomos de carbono para defeitos próximos formando aglomerados (DAS; DUTTA; RAY, 2008).

O tratamento criogênico profundo em 16 horas elimina boa parte da γ_R e aumenta o teor dos carbonetos proporcionando uma melhor homogeneidade na distribuição de carbonetos no aço ferramenta AISI D2. O TCP-16 profundo formou novos carbonetos finos que têm tamanhos diferentes, variando de microns a nano dimensões. Portanto, esses carbonetos finos recém-formados aumentaram a dureza das amostras e de acordo com Akhbarizadeh e Javadpour (2012) melhoraram o comportamento ao desgaste do aço-ferramenta D2.

4.3.3 Etapa V da pesquisa (TCP 24 horas)

A etapa V da pesquisa consiste em austenitizar o aço AISI D2 a 1020°C e resfria-lo em óleo aplicando-se TCP para 24 horas mais revenimento a 480°C por 120min.

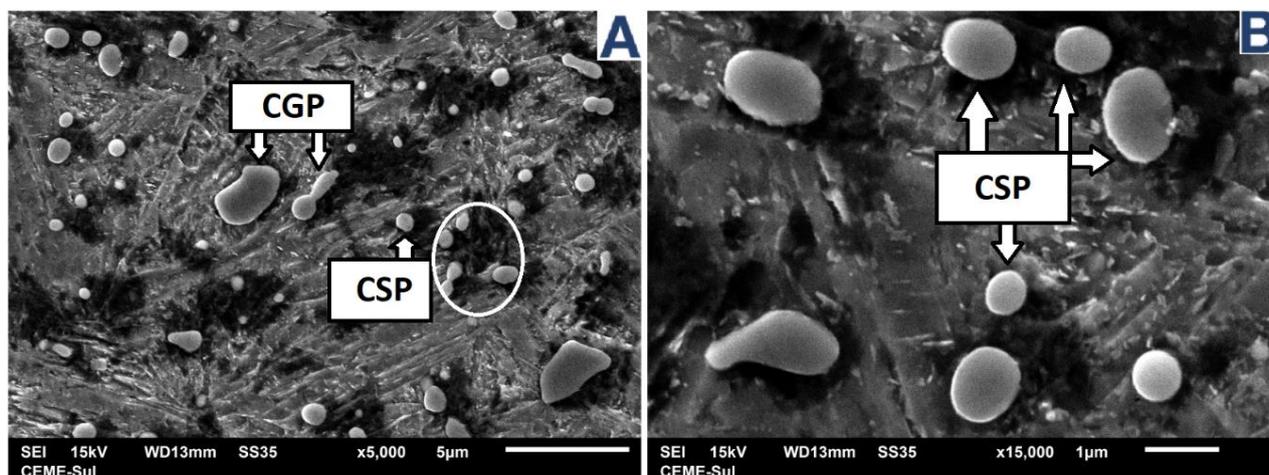
Figura 24 - Etapa V: microestrutura do aço AISI D2 austenitizada a 1020°C e resfriado em óleo, Têmpera + TCP para 16h + Revenimento, ataque Vilella 40s. Mostrando os carbonetos aglomerados decorridos dos processos de tratamentos térmicos



Fonte: próprio autor.

A deformação de carbonetos finos é uma situação que depende do tempo, diferentemente da transformação da austenita retida em martensita. Dessa forma, longos tempos de tratamentos criogênicos produzem a migração de maiores átomos aumentando assim o número de carbonetos pequenos. Logo, as amostras de TCP-24 tiveram precipitação muito mais uniforme com alto número de carbonetos precipitados em sua microestrutura (DEMIR, TOKTAS; 2018).

Figura 25 - Etapa V: microestrutura do aço AISI D2 austenitizada a 1020°C e resfriado em óleo Têmpera + TCP para 16h + Revenimento, ataque Vilella 40 s



Fonte: próprio autor

A Figura 25 mostra a presença predominante de carbonetos secundários grandes na forma de aglomerados na matriz martensítica na etapa TCP-24. Dessa maneira, a presença isolada de pequenos carbonetos secundários também é visível, embora em menor número. À vista disso, é evidente que os carbonetos não são distribuídos uniformemente por todo o material. Portanto, ao contrário de microestrutura da etapa I, a microestrutura da etapa IV revela presença de carbonetos secundários de tamanho relativamente pequenos e distribuídos mais uniformemente (SINGH; GILL; DOGRA, 2017).

Este resultado está consoante com a pesquisa de Sonar, Lomte (2015) que realizaram procedimentos análogos a etapa convencional e a etapa V (TCP-24). Sendo assim, suas microestruturas mostraram grandes carbonetos primários de forma irregular e pequenos carbonetos esféricos secundários.

Além da transformação da austenita em martensita, o TCP-24 causou os seguintes efeitos: (i) redistribuição apropriada de fases de carbonetos de elementos de liga, (ii) precipitação dos carbonetos da liga com tamanhos muito pequenos (menores que 1 µm) (DEMIR, TOKTAS; 2018).

A microestrutura da amostra com TCP-24 teve distribuição de carboneto significativamente mais uniforme em comparação com as amostras da etapa II. Pode-se concluir que o TCP-24 é um método eficaz para reduzir tensões residuais por meio de precipitação de carboneto mais fina e homogênea (DEMIR, TOKTAS; 2018).

Diferente da conversão da γ_R em martensita, a formação de carbonetos finos é uma situação que depende do tempo. Dessa maneira, durações mais longas em temperatura

criogênica leva a migração de muito mais átomos de carbono para os contornos e, posteriormente, o número de carbonetos pequenos aumenta. Conseqüentemente, os carbonetos nanométricos ocupam micros espaços e tornam a estrutura mais densa e homogênea indo de acordo com os resultados obtidos na pesquisa de Demir e Toktas (2018). O processo de revenimento subsequente ao TCP influencia para continuar a reduzir a quantidade de γ_R .

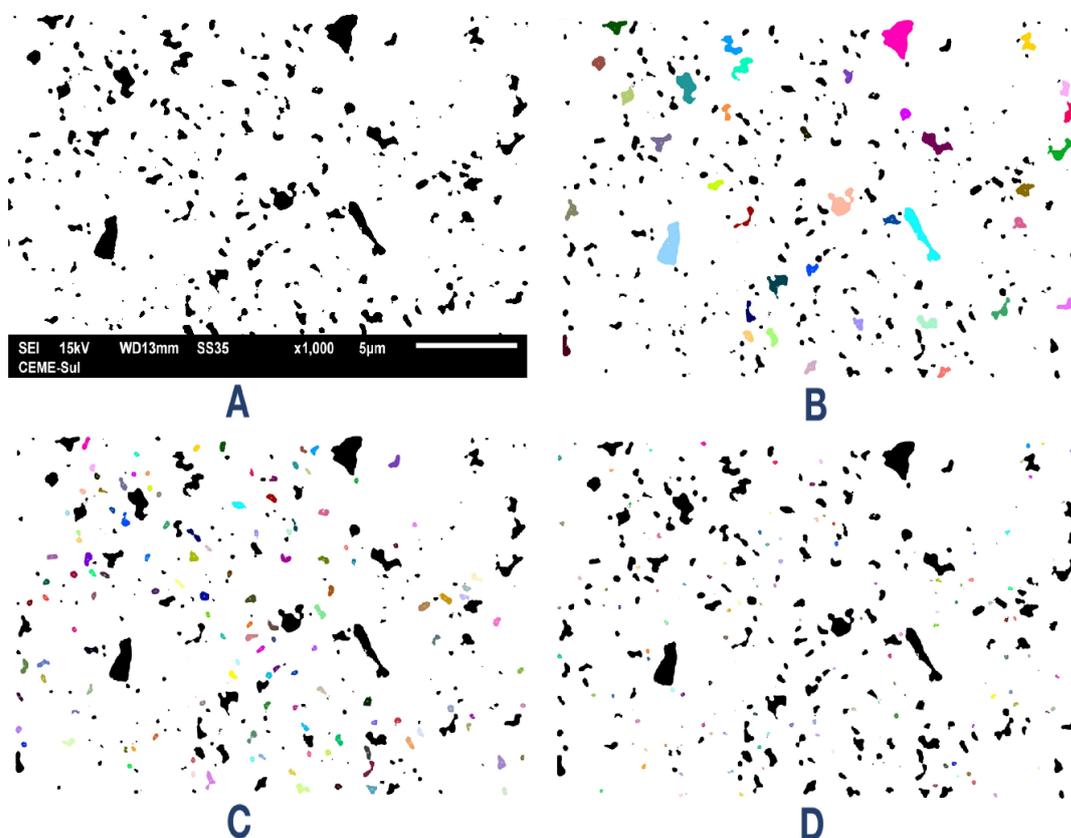
Conclui-se que as imagens da microestrutura da amostra TCP-24 apresentam precipitação mais uniforme e alto número de carbonetos em sua microestrutura.

4.4 Quantificação de Carbonetos em Programas Analisadores de Imagens

A Figura 26 demonstra um exemplo de aplicação para a contagem dos carbonetos utilizando o *software ImageJ* utilizado para a etapa convencional (II) do presente estudo. Esta imagem original tem uma ampliação de 1.000x e foi realizada com a imagem do MEV.

Figura 26 - Sequência utilizada para determinação da fração de carbonetos com o uso do programa Image J.

(a) imagem binária; (b) imagem mostrando os carbonetos maiores que $5\mu\text{m}$; (c) máscara mostrando os carbonetos com tamanhos entre $1-5\mu\text{m}$; (d) máscara mostrando os carbonetos com tamanhos entre $0,1-1\mu\text{m}$.



Fonte: próprio autor

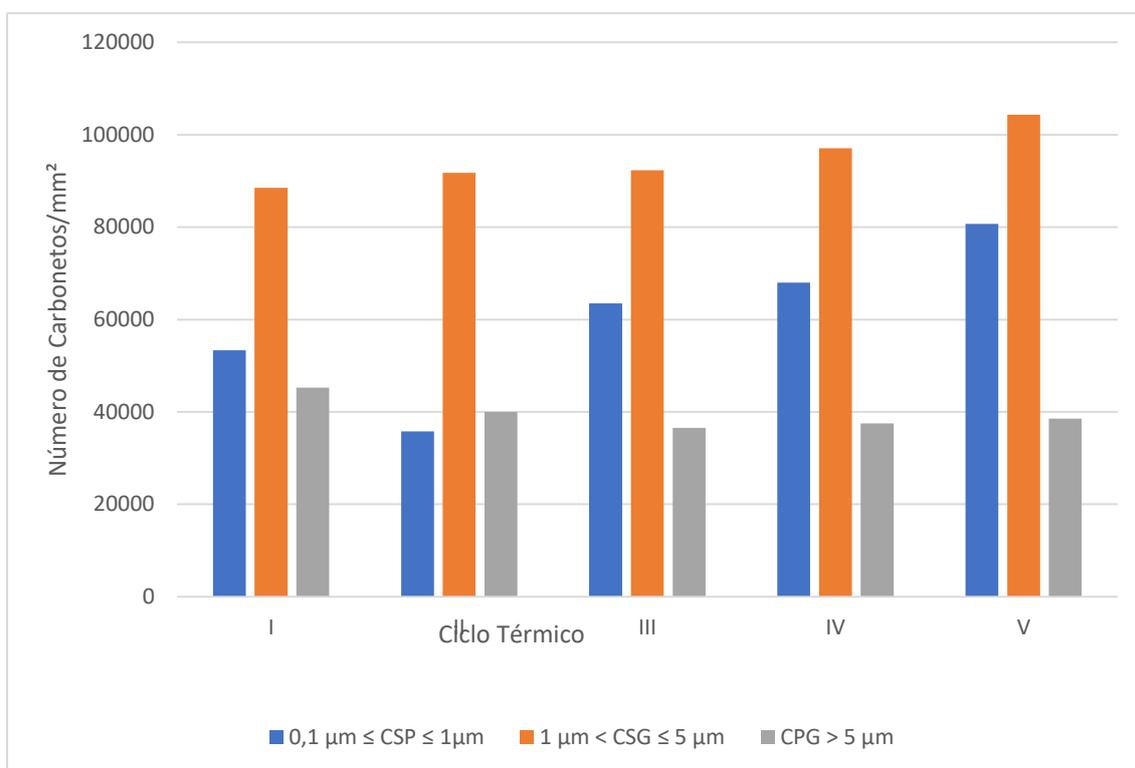
Importante lembrar que os carbonetos são categorizados como primários ($> 5 \mu\text{m}$) e secundários ($\leq 5 \mu\text{m}$) em relação a seus tamanhos. Os carbonetos secundários (CS) foram ainda subclassificados como carbonetos secundários grandes (CSG; $1 \mu\text{m} < \text{tamanho} \leq 5 \mu\text{m}$) e carbonetos secundários pequenos (CSP) $0,1 \mu\text{m} \leq \text{tamanho} \leq 1 \mu\text{m}$. Os carbonetos $< 0,1 \mu\text{m}$ são desprezados na análise segundo a classificação de Das, Dutta e Ray (2009) como mostra a Figura 26.

Os carbonetos secundários são distintos dos carbonetos primários, pois eles têm forma um tanto arredondada, ao contrário da estrutura dendrítica dos carbonetos primários conforme proposto por Das *et al.*, (2007). Os tamanhos dos carbonetos para categorização de cada imagem pelo MEV foram medidos utilizando ferramentas de dimensão inteligentes do *software ImageJ*.

Por consequência, a aplicação do ciclo de tratamento criogênico imediatamente após a tempera não altera a característica ou o tipo dos carbonetos primários e dos carbonetos secundários (DAS; DUTTA; RAY, 2013). À vista disso, os carbonetos primários são provavelmente M_7C_3 e os carbonetos secundários são M_2C e M_{23}C_6 (BOMBAC *et al.*, 2013; DAS; DUTTA; RAY, 2008).

A distribuição primária de carbonetos é similar para amostras da etapa I e II e nas etapas com TCP. Consequentemente, a formação dos carbonetos secundários, sua quantidade, tamanho ou distribuição estão intimamente ligados a temperatura e ao tempo de encharque. Assim, durante o TCP o volume de martensita encolhe e seus parâmetros de rede também caem, assim os átomos de carbono são instituídos a mover-se para os defeitos próximos (DAS; RAY; DUTTA, 2009). A Figura 27 demonstra a relação da variação e quantidade de carbonetos presentes.

Figura 27 - Número de Carbonetos/mm² para cada etapa presente na pesquisa exibindo os carbonetos primários grandes, carbonetos secundários grandes e carbonetos secundários pequenos. Ciclo I: Têmpera, Ciclo II: Têmpera e triplo revenimento. Ciclo III: TCP-8. Ciclo IV: TCP-16. Ciclo V: TCP-24.



Fonte: próprio autor

As microestruturas das amostras que receberam tratamento criogênico exibem um menor número de CPG, mas maior número de CSP. Além disso, o número de CSG nas microestruturas das amostras TCP-8 TCP-16 e TCP-24 é maior do que na amostra da etapa I e II. Os CSP nas microestruturas de espécimes com TCP são observados mais finos e mais uniformemente distribuídos do que aqueles dos espécimes etapa convencional. Sendo assim, à medida que o tempo de encharque na temperatura criogênica aumenta, o número de CSP aumenta com a redução de seus correspondentes tamanhos (DAS; DUTTA; RAY, 2007). Pode-se concluir também que a medida que o tempo de criogenia aumenta a quantidade de CPG decresce, com as etapas IV e V apresentando grande similaridade.

Quando a etapa IV e V é comparada com a etapa II e III é possível notar que o número de carbonetos secundários (grandes e pequenos) também aumentam com o tempo do TCP. É importante lembrar que os carbonetos como o M_2C e o $M_{23}C_6$ são o resultado da precipitação secundária de carbonetos produzidos pela transformação da austenita no tratamento térmico (BOMBAC *et al.*, 2013).

A precipitação de carbonetos é maior nas amostras de TCP-24 do que em amostras de tratamento convencional. Assim, as amostras de TCP têm maior precipitação e maior distribuição de partículas finas de carboneto secundários do que nas amostras na etapa I.

Singh, Gill e Dogra (2017) explica que as quantidades de carbonetos primários são semelhantes nas amostras com e sem TCP. Dessa forma, os comprimentos do eixo principal dos carbonetos primários variam entre 5 e 26 μm como relata Amini, Akhbarizadeh e Javadpour (2012).

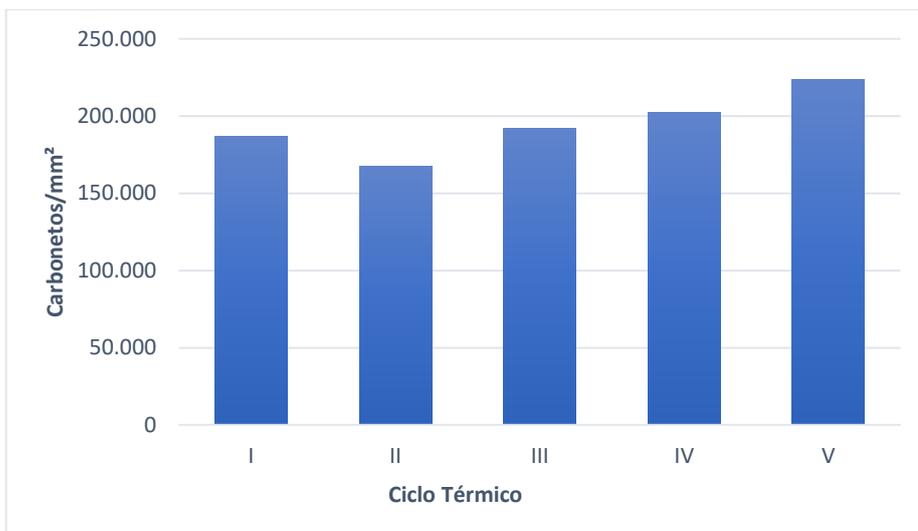
As microestruturas de amostras sem criogenia e com criogenia revelaram forte presença de partículas de carbonetos em matriz martensítica. Sendo assim, a partir da microestrutura de amostras de todas as etapas os carbonetos secundários de tamanhos variados precipitaram na matriz martensítica.

Por consequência, o TCP afeta a metalurgia do aço AISI D2 reduzindo a quantidade de γ_R o que pode ser responsável por melhorias nas propriedades mecânicas de acordo com a pesquisa de Singh, Gill e Dogra (2017). Como explicação para o efeito realizado nas etapas I e II que pode ser ocasionado pela não transformação da γ_R em martensita.

Portanto, é possível também encontrar um aumento na formação de carbonetos secundários refinados em uma maior fração de volume e uma distribuição mais uniforme em amostras com TCP em comparação com aqueles tratados de forma convencional. Conclui-se então que o tamanho dos carbonetos secundários pequenos são mais finos em amostras com TCP do que em amostras sem o tratamento criogênico estando em consonância com os estudos de Das, Dutta e Ray (2013) e Das *et al.* (2007).

A Figura 28 demonstra os resultados da contagem total de carbonetos alcançado para as amostras que sofreram os tratamentos térmicos.

Figura 28 - Número de Carbonetos/mm² totais para diferentes etapas presente na pesquisa relacionando o ciclo térmico analisado.

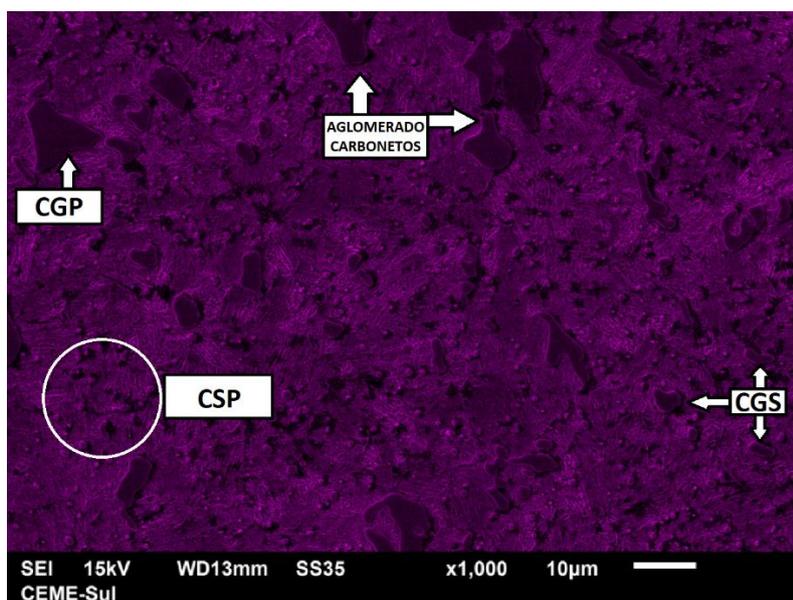


Fonte: próprio autor

Através da Figura 28 pode-se concluir que o número de carbonetos/mm² totais aumenta ao decorrer do TCP-8, TCP-16 e TCP-24. No entanto, há uma queda do ciclo da etapa I para a etapa II. Estes resultados vão ao encontro com a pesquisa de GOOB *et al.*, (2019), Nanesa e Jahasi (2015).

A Figura 29, da etapa I, demonstra a presença predominante de carbonetos secundários grandes na forma de aglomerados em matriz martensítica.

Figura 29 - Imagem com o MEV para a etapa I utilizando a resolução Magenta do *Software ImageJ* para o sombreamento dos carbonetos.



Fonte: próprio autor

Por consequência, a presença isolada de carbonetos secundários também é visível, embora em menor número. Assim, é evidente que os carbonetos são distribuídos por todo o material no ciclo I. Além disso, o número de carbonetos secundários é maior após a criogenia em comparação com a etapa sem o tratamento criogênico. Portanto, pode-se concluir a partir das micrografias que o tamanho dos carbonetos secundários na etapa sem criogenia e nas amostras com criogenia no AISI D2 são distintamente diferentes, apresentando redução dos CSP com o tempo de TCP como sugerido por Li *et al.*, (2013).

4.5 Análise do ensaio de dureza

A Tabela 10, relata o experimento de microdureza Vickers HV_{0,3} para o aço AISI D2.

Tabela 10 - Dureza na escala HV_{0,3} das amostras da etapa I - IV

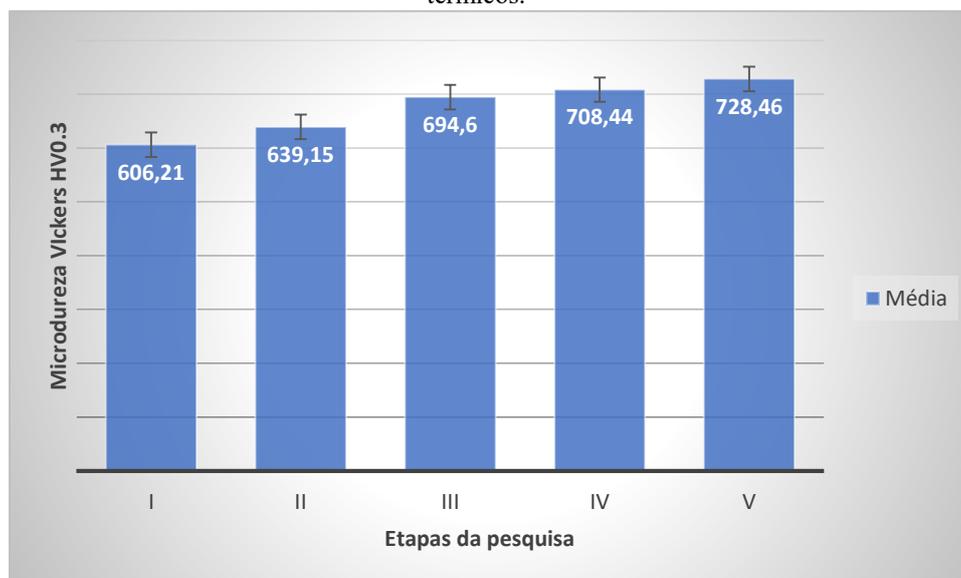
Etapa I			Etapa II			Etapa III			Etapa IV			Etapa V		
619,1	609,8	626,4	612,2	631,2	596,7	727,5	751,9	694,5	711,3	668,6	747,4	731,1	719,5	773,5
602,3	603,4	586,3	681,9	635,8	665,8	697,6	731,3	704,9	752,3	702,9	673,5	737,1	687,4	769,3
610,2	619,3	613,9	668,4	604,3	631,9	685,4	655,4	640,3	753,1	710,2	702,8	667,8	722,6	741,1
620,9	593,0	599,0	617,1	647,7	653,3	632,3	706,9	662,1	664,2	669,3	660,5	715,2	683,1	722,5
592,5	613,4	612,4	637,9	630,5	627,1	699,6	767,8	699,2	714,1	706,3	706,3	734,5	719,8	700,3
587,3	599,6	600,8	634,3	676,6	655,7	727,5	747,9	683,7	756,6	708,4	663,8	688,7	777,8	679,1
607,3	629,7	573,3	643,1	649,3	649,2	655,8	651,8	678,8	710,6	748,1	753,9	768,3	775,5	725,7
616,2	583,1	639,6	646,7	645,4	644,9	683,6	635,8	742,3	700,9	663,6	716,5	737,8	681	719,8
596,4	613,6	623,0	663,1	650,7	625,5	750,6	727,4	688,1	714,9	743,9	705,6	731,5	789,3	725,9
605,9	599,7	589,0	599,9	633,2	615,1	655,2	631,8	720,8	711,3	668,6	747,4	756,3	737,5	734,8
Média	606,21		639,15			694,60			708,44			728,46		
Erro padrão	2,745		3,915			7,18			5,42			5,86		
Mínimo	573,3		596,7			631,8			660,5			667,8		
Máximo	639,6		681,9			767,8			756,6			789,3		
Nível de Confiança(95,0%)	5,62		8,01			14,67			11,08			11,99		

Fonte: Próprio autor

A dureza mais baixa das amostras da etapa I é esperada devido ao seu maior teor de γ_R , associado a quantidade de partículas de carbonetos. Consequentemente, pode-se observar que a dureza do aço aumenta ligeiramente com o tratamento criogênico. Assim, esse aumento de dureza da matriz está relacionado com o aumento na quantidade de CSP, aumento de sua densidade populacional, refinamento de seu tamanho e melhoria em sua distribuição homogênea.

Por consequência, o aumento da dureza também está intimamente ligado com a quantidade de γ_R transformada. Também pode-se atribuir a formação de carbonetos finos, que são adquiridos com o TCP, resultando em maior resistência ao desgaste e tenacidade do material (GOOB *et al.*, 2019). O gráfico da Figura 30 relaciona a média dos valores da microdureza encontrados para todas as etapas do presente experimento.

Figura 30 - Média dos valores da microdureza Vickers para as amostras do aço AISI D2 após tratamentos térmicos.



Fonte: próprio autor

Na etapa II (tratamento convencional), obteve-se microdureza de 5,15 % maior do que a etapa I (somente têmpera). Dessa forma, é possível inferir que ocorreu um aumento dos carbonetos pela precipitação secundária no revenimento. Sendo assim, os elementos (Cr, Mo e V) que estavam em solução sólida formando novos carbonetos puderam-se ligar com o carbono aprisionado na estrutura martensítica sendo impulsionados pela temperatura de revenimento (MOSCOSO *et al.*, 2020). Na investigação de Korade *et al.*, (2017) encontraram um aumento de mais de 5% e microdureza de aproximadamente 653 HV_{0,3} para esta mesma etapa de triplo revenimento.

Na etapa III (TCP-8) observa-se um aumento de 7,98 % de dureza ao comparar com a etapa convencional. Este incremento pode também ser atribuído à transformação da austenita em martensita (DAS; DUTTA; RAY, 2007). Os pesquisadores Nanesa, Bougakoff e Jahazi (2016) aplicaram diferentes tratamentos térmicos ao aço ferramenta AISI D2. Logo, um aumento nos valores de microdureza foram encontradas em 7,7% para amostras com TCP-8 em comparação com amostras tratadas convencionalmente.

Na etapa IV (TCP-16) encontra-se um aumento de 9,78% da microdureza relacionado com a etapa II (convencional). Os valores de dureza aumentaram ligeiramente quando a amostra foi submetida a tratamento criogênico profundo por 16 horas. Isso se deve principalmente à dissolução das partículas de carbonetos em consonância com os estudos de Chen, Cui (2017) que realizaram procedimento similar para este tempo de encharque.

Na etapa V (TCP-24) observa-se um aumento de 12,26% comparando-se com a etapa convencional. Assim, este resultado está em consonância com os pesquisadores Oppenkowski, Weber e Theisen (2010) que relataram que o TCP em diferentes tempos de duração aumentou, dureza para a vida útil da ferramenta em 24 horas com um incremento de 11,4% maior do que a amostra tratada convencionalmente. Os pesquisadores Das, Dutta e Ray (2013) também encontraram um aumento de 11,4% para este experimento com TCP-24.

Os pesquisadores Singh, Gill e Dogra (2017) observaram que a amostra de aço com TCP para o AISI D2 tem dureza maior (7,27%) em comparação com as amostras sem o tratamento devido ao fato de que o aumento na dureza do corpo de prova pode ser atribuído à conversão da γ_R em martensita e pela precipitação de carbonetos finos uniformemente distribuídos (SINGH; GILL; DOGRA, 2017).

O resultado encontrado valida-se com a resposta de Das, Dutta e Ray (2013) que obteve microdureza das amostras 9,1% maior em TCP do que sem utilizar o tratamento criogênico. Os pesquisadores esclarecem que o aumento da macro ou microdureza por tratamento criogênico, em comparação com tratamento convencional, é atribuído à transformação de γ_R macia para martensita dura, ainda com aprimoramento simultâneo de carbonetos secundários no tratamento criogênico.

Outros pesquisadores como Kara *et al.*, (2019), Gobbi *et al.*, (2019), Demir e Toktas (2018), Korade *et al.*, (2017), Sonar, Lomte (2015), Nanesa, Jahazi (2014), Das, Dutta e Ray (2013), Das, Dutta e Ray (2010b), também encontraram um aumento significativo da dureza ao comparar com o tratamento convencional.

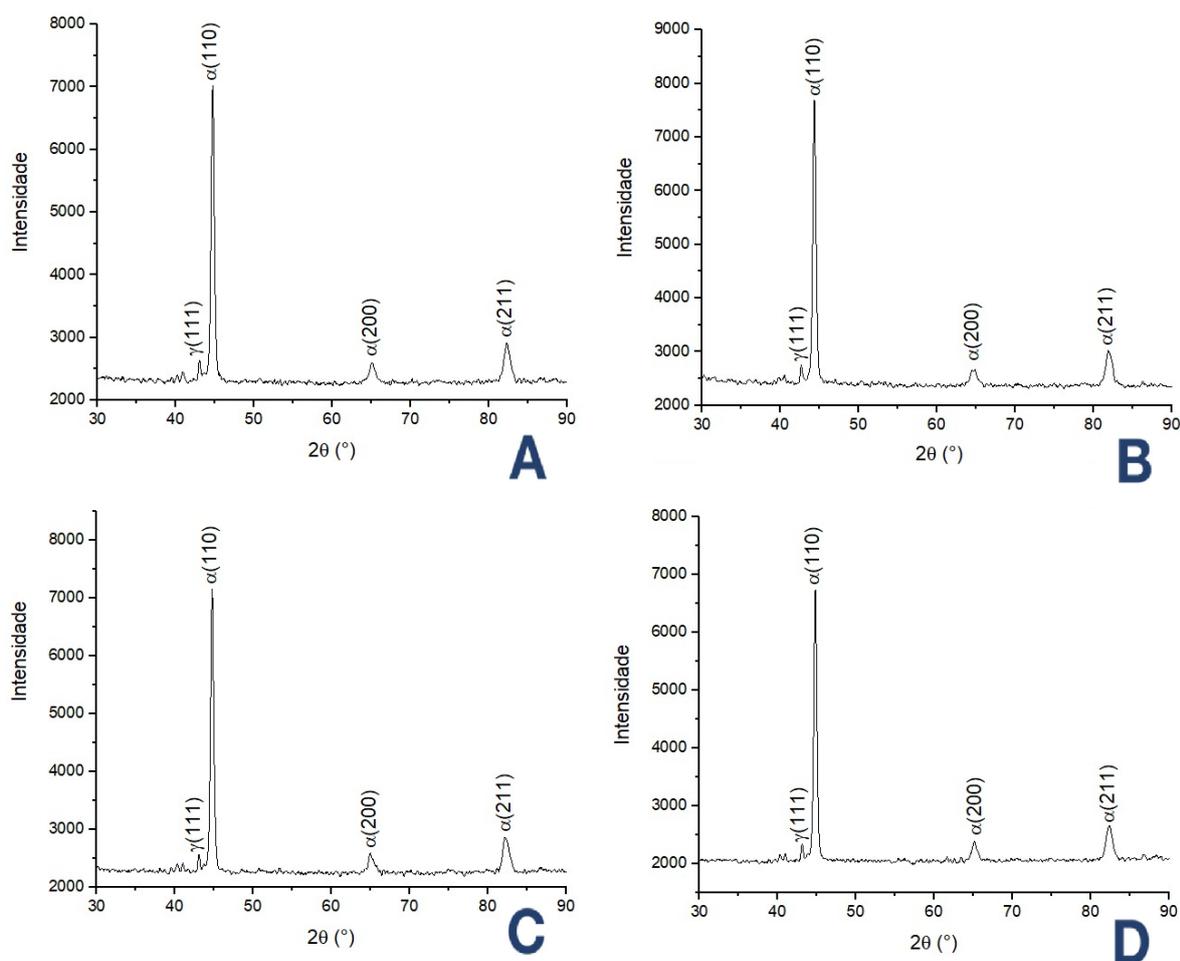
4.6 Análise de Fases por Difração de Raios-x

De acordo com Li, Wu (2010) a técnica do DRX é usada para determinar a fase da transformação antes e após tratamento criogênico profundo, conforme demonstrado na Figura 32. Assim, relatou que os picos da γ_R exibem baixa intensidade após o TCP, o que indica que a maioria da γ_R se transforma em martensita durante o processo do TCP. No

entanto, a austenita não se pode transformar completamente em martensita, mesmo ao manter a amostra em nitrogênio líquido por 24 h, como relatado pelos pesquisadores.

Na Figura 31 a seguir é apresentado os padrões da difração de raio-X para as condições II, III, IV e V pelo presente estudo. A superfície deste ensaio foi polida e lixada para a aplicação do experimento.

Figura 31 - Padrões de difração extraídos para as amostras. A - Difratograma da etapa II. B – Difratograma da etapa TCP-8. C – Difratograma da etapa TCP-16. D – Difratograma da etapa TCP-24



Fonte: próprio autor.

De acordo com os estudos de Huamán (2017) a análise de DRX para a etapa II indica que estes carbonetos são do tipo M_7C_3 . Os estudos de Das, Dutta, Ray (2010a) mostra que a fração de volume média de γ_R encontrada para as amostras de tempera encontra-se na faixa de $9,8 \pm 0,7\%$ para o aço AISI D2.

Por consequência, ao submeter as amostras a temperatura criogênicas são gerados defeitos de cristal de alta densidade, como discordâncias da martensita durante o TCP, alta

tensões internas são desenvolvidas a partir da transformação contínua da austenita em martensita e das contrações térmicas diferenciais das fases. Dessa forma, a martensita, torna-se mais supersaturada com diminuição temperatura, e este fenômeno, por sua vez, aumenta sua distorção dos parâmetros de rede e instabilidade termodinâmica, resultando na segregação de átomos de carbono para fechar defeitos formando aglomerados. Esses aglomerados agem ou crescem em núcleos para a formação de carbonetos secundários no aquecimento subsequente ou durante o revenimento conforme os estudos de GOOB *et al.*, (2019).

É importante lembrar que a γ_R continua a se transformar em martensita a baixas temperaturas. Assim, a topografia da γ_R é exibida como um filme fino em nanoescala com uma faixa de espessura entre 20 a 60 nm, entre as ripas de martensita. Também existe γ_R de forma estável mesmo após um tempo prolongado da imersão em nitrogênio líquido, enquanto a espessura é de 100 nm antes do TCP. Logo, mais carbonetos precipitam da matriz após o tratamento criogênico profundo durante o revenido (LI; WU, 2015).

Comparando os difratogramas das amostras com o encontrando por Borges *et al.* (2021), foi possível confirmar a presença de austenita retida em todas as etapas, já que houve a difração no plano γ (111).

A rotina utilizada no processamento do DRX para determinar o Difratograma foi de 30° a 90°, no entanto o ideal seria de 40° a 160° para obter ao menos 5 picos de difração. Assim, não foi possível determinar a proporção de γ_R devido à limitação do equipamento e da rotina utilizada no presente ensaio.

Portanto, as propriedades mecânicas do aço ferramenta dependem da quantidade de γ_R e da precipitação de carbonetos secundários finos na matriz de martensita. O TCP em todas as etapas III, IV e V é desejável para minimizar a quantidade de γ_R e relacionar a distribuição uniforme de carbonetos precipitados finos secundários em matriz de martensita (DAS; DUTTA; RAY, 2013). Observando-se ainda pelo fluxograma menor presença de γ_R ao decorrer dos ciclos com o aumento do TCP.

5 CONCLUSÕES

As microestruturas das etapas com criogenia exibem uma distribuição não uniforme de carbonetos secundários grandes dendríticos e uma distribuição uniforme de pequenos carbonetos secundários quase esféricos em matriz de martensita temperada; a γ_R é revelada na amostra da etapa convencional.

Comparando os difratogramas das amostras foi possível confirmar a presença de austenita retida em todas as etapas, devido a difração do plano γ (111). Contudo, observa-se menor presença de γ_R ao decorrer dos ciclos com o aumento do TCP.

A partir da microestrutura de amostras de todas as etapas os carbonetos secundários de tamanhos variados precipitaram na matriz martensítica. A micrografia das etapas com tratamento criogênico mostra que a precipitação de carboneto é maior nas amostras com TCP do que nas amostras sem tratamento criogênico.

O TCP em comparação com o tratamento convencional, induz a precipitação de carbonetos mais finos com quantidade mais alta e distribuição mais uniforme. O TCP propiciou uma melhor homogeneidade na distribuição de carbonetos no aço ferramenta AISI D2. O TCP formou novos carbonetos pequenos que auxiliaram no aumento da dureza das amostras.

O número de Carbonetos/mm² totais aumenta ao decorrer do TCP-8, TCP-16 e TCP-24.

A formação dos carbonetos secundários, sua quantidade, tamanho ou distribuição estão intimamente ligados ao tempo de encharque. À medida que o tempo de espera na temperatura criogênica aumenta, o número de carbonetos secundários pequenos (CSP) aumenta com a redução de seus correspondentes tamanhos.

O número de carbonetos secundários (pequenos e grandes) aumenta com o tempo do TCP. Os carbonetos secundários apresentam o molde de pequenas formas esféricas em matriz martensítica. Os CSP e os CSG são uniformemente distribuídos nas amostras ao decorrer do acréscimo do tratamento criogênico.

À medida que o tempo de criogenia aumenta a quantidade de carbonetos primários grandes (CPG) decresce. As microestruturas revelam que os carbonetos primários têm comprimento na faixa de 5 a 20 μm com inúmeros carbonetos secundários na matriz de martensita temperada. Podendo, assim, ser distinguidos dos carbonetos secundários.

Na etapa II (tratamento convencional), obteve-se microdureza de 5,15 % maior do que a etapa I. Devido ao aumento dos carbonetos pela precipitação secundária no revenimento.

Na etapa III (TCP-8) observa-se um aumento de 7,98 % de dureza ao comparar com a etapa convencional. Este incremento é atribuído à transformação da austenita em martensita.

Na etapa IV (TCP-16) encontra-se um aumento de 9,78% da microdureza relacionado com a etapa II (convencional). Os valores de dureza aumentaram ligeiramente quando a amostra foi submetida a tratamento criogênico profundo por 16 horas. Isso se deve principalmente à dissolução das partículas de carbonetos.

Na etapa V (TCP-24) observa-se um aumento de 12,26% de dureza comparando-se com a etapa convencional.

Longos tempos de tratamentos criogênicos produzem a migração de maiores átomos aumentando assim o número de carbonetos pequenos. No TCP-24 uma grande quantidade de pequenos carbonetos fora produzida. Logo, as amostras de TCP-24 tiveram distribuição de carboneto significativamente mais uniforme em comparação com as amostras das outras etapas. Pode-se concluir que o TCP-24 é um método eficaz para reduzir tensões residuais por meio de precipitação de carboneto mais fina e homogênea.

Em geral, nas etapas estudadas, os difratogramas referentes aos aços que haviam passado por resfriamento em nitrogênio líquido apresentaram picos de difração de austenita retida menores do que naqueles referentes aos aços temperados somente em óleo, comprovando o fato de que o emprego do resfriamento criogênico após têmpera reduz a quantidade de austenita retida.

As propriedades mecânicas do aço ferramenta dependem da quantidade de γ_R e da precipitação de carbonetos secundários finos na matriz de martensita. O TCP em todas as etapas III, IV e V é desejável para minimizar a quantidade de γ_R e relacionar a distribuição uniforme de carbonetos precipitados finos secundários em matriz de martensita.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Colocar uma etapa de revenimento no ciclo térmico, logo após o tratamento a têmpera. Assim, verificando em todas etapas o impacto causado na fração volumétrica de austenita retida.

2. Fazer a mesmas análises da presente pesquisa com diferentes temperaturas de austenitização incluindo diferentes taxas de resfriamento (1°C/min, 5°C/min, 5°C/min) para as mesmas 8, 16 e 24 horas de criogenia e até 36 horas.

3. Realizar os ensaios mecânicos e tribológicos nas amostras do aço AISI D2, com tratamento sub-zero, com e sem tratamento criogênico na temperatura de -196°C até 86 horas.

4. Caracterização metalográfica das amostras por microscopia eletrônica de transmissão, para verificar detalhes morfológicos da estrutura martensítica e da austenita retida e também para identificar os tipos de carbonetos precipitados como sugerido por Fantini (2019).

5. Realizar as difrações de raios-X utilizando luz síncrotron, possibilitando obter melhores resoluções dos resultados e avançar nas análises quantitativas de maneira mais precisa e assertiva, principalmente para a tetragonalidade da martensita e para o parâmetro a da austenita como sugerido por Fantini (2019).

7 REFERÊNCIAS

7.1 REFERÊNCIAS NOMINAIS

ASTM INTERNATIONAL. E384 -17 (2017) Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. **ASTM International**, p. 1–40, 2017.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM E3-11(2017) Preparation of Metallographic Specimens 1. **Area**, v. 03, n. July, p. 1–17, 2001.

ASTM STANDARD. E975-03 (2008) standard practice for X-ray determination of retained austenite in steel with near random crystallographic orientation. **ASTM international**, West Conshohocken, PA, n. 2008, 2008.

AMINI, K.; AKHBARIZADEH, A.; JAVADPOUR, S. Effect of deep cryogenic treatment on the formation of nano-sized carbides and the wear behavior of D2 tool steel. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 19, n. 9, p. 795–799, 2012.

AKHBARIZADEH, A.; SHAFYEI, A.; GOLOZAR, M. A. Effects of cryogenic treatment on wear behavior of D6 tool steel. **Materials and Design**, v. 30, n. 8, p. 3259–3264, 2009.

ASM Handbook Committee. "ASM Handbook Volume 4 Heat Treating." **ASM Standards, American Society for Metals**, Materials Park, OH (1991).

ASTM A681 – Standard Specification for Tools Steels Alloy. **ASTM (American Standard Society for Testing Materials)**, Barr Harbor, PA, 1994 (rev. 2004).

ASTM. E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens 1. **ASTM (American Standard Society for Testing Materials)**, v. i, n. Reapproved, p. 1–12, 2011.

ASTM E384 – Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. **ASTM (American Standard Society for Testing Materials)**, West Conshohocken, 1999 (rev. 2000).

BORGES, Hektor Oliveira et al. Avaliação da efetividade do tratamento termoquímico de carbonitreção em engrenagens de motocicletas. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 26, 2021.

BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, R. W. K. **Steels Microstructure and Properties**. Fourth ed. Oxford: Elsevier Ltd, 2017.

BOMBAC, D. et al. Study of carbide evolution during thermo-mechanical processing of AISI D2 tool steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 3, p. 742–747, 2013.

CUI, J.; CHEN, L. Microstructure and abrasive wear resistance of an alloyed ductile iron subjected to deep cryogenic and austempering treatments. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 33, n. 12, p. 1549–1554, 2017.

CODE-STEEL, Structural Welding. ANSI/AWS D1. 1-2000. **American Welding Society**, 2000.

DAS, D.; DUTTA, A. K.; RAY, K. K. On the refinement of carbide precipitates by cryotreatment in AISI D2 steel. **Philosophical Magazine**, v. 89, n. 1, p. 55–76, 2013.

DAS, D.; RAY, K. K. Structure-property correlation of sub-zero treated AISI D2 steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 541, p. 45–60, 2012.

DAS, D.; DUTTA, A. K.; RAY, K. K. Sub-zero treatments of AISI D2 steel: Part II. Wear behavior. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 9, p. 2194–2206, 2010.

DAS, D.; DUTTA, A. K.; RAY, K. K. Sub-zero treatments of AISI D2 steel: Part I. Microstructure and hardness. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 9, p. 2182–2193, 2010.

DAS, D. et al. Influence of sub-zero treatments on fracture toughness of AISI D2 steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 2, p. 589–603, 2010.

DAS, D.; DUTTA, A. K.; RAY, K. K. Correlation of microstructure with wear behaviour of deep cryogenically treated AISI D2 steel. **Wear**, v. 267, n. 9–10, p. 1371–1380, 2009.

DAS, D.; RAY, K. K.; DUTTA, A. K. Influence of temperature of sub-zero treatments on the wear behaviour of die steel. **Wear**, v. 267, n. 9–10, p. 1361–1370, 2009.

DAS, D.; DUTTA, A. K.; RAY, K. K. Influence of varied cryotreatment on the wear behavior of AISI D2 steel. **Wear**, v. 266, n. 1–2, p. 297–309, 2009. 2009.

DAS, D.; DUTTA, A. K.; RAY, K. K. On the enhancement of wear resistance of tool steels by cryogenic treatment. **Philosophical Magazine Letters**, v. 88, n. 11, p. 801–811, 2008.

DAS, D. et al. Effect of deep cryogenic treatment on the carbide precipitation and tribological behavior of D2 steel. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 22, n. 4, p. 474–480, 2007.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: **Edipucrs**, 2007. v. 103, n. 9–10, p. 254–1370, 2007.

DEMIR, E.; TOKTAS, I. Effects of cryogenic treatment on residual stresses of AISI D2 tool steel. **Kovove Materialy**, v. 56, n. 3, p. 153–161, 2018.

FANTINI, C A. **Efeito do tratamento de alívio de tensões no ciclo térmico de um aço matriz AISI D2 contendo etapa criogênica**. 2019. 115p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, São Paulo, 2019.

FARINA, P. F. S. et al. Effects of cryogenic and stress relief treatments on temper carbide precipitation in AISI D2 tool steel. **International Heat Treatment and Surface Engineering**, v. 7, n. 3, p. 120-124, 2013.

FARINA, P. F. S. **Efeito das adições de tratamentos criogênicos e de alívio de tensões no ciclo térmico do aço ferramenta AISI D2**. 2011. 122P. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Escola Politécnica, Universidade De São Paulo – EPUSO, São Paulo, 2011.

GILL, S. S. et al. Metallurgical principles of cryogenically treated tool steels - A review on the current state of science. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 54, n. 1–4, p. 59–82, 2011.

GOBBI, S. J. et al. Ultra-low-temperature process effects on microscale abrasion of tool steel AISI D2. **Materials Science and Technology (United Kingdom)**, v. 35, n. 11, p. 1355–1364, 2019.

HERRING, D. H. A discussion of retained austenite. **Industrial Heating**, v. 72, n. 3, p. 14–16, 2005.

HUAMÁN, M. R. 2017 **Avaliação do tratamento criogênico na desestabilização da austenita retida no aço AISI D2**. 2017. 83p. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo- USP, São Paulo, 2017.

KALSI, N. S.; SEHGAL, R.; SHARMA, V. S. Cryogenic treatment of tool materials: A review. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 25, n. 10, p. 1077–1100, 2010.

KARA, Fuat et al. Effect of machinability, microstructure and hardness of deep cryogenic treatment in hard turning of AISI D2 steel with ceramic cutting. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 1, p. 969-983, 2019.

KORADE, D. N. et al. Effect of Deep Cryogenic Treatment on Tribological Behaviour of D2 Tool Steel - An Experimental Investigation. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 8, p. 7665–7673, 2017.

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

LESKOVŠEK, Vojteh; PODGORNIK, Bojan. Vacuum heat treatment, deep cryogenic treatment and simultaneous pulse plasma nitriding and tempering of P/M S390MC steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 531, p. 119-129, 2012.

LI, S. et al. Influence of deep cryogenic treatment on microstructure and evaluation by internal friction of a tool steel. **Cryogenics**, v. 50, n. 11–12, p. 754–758, 2010.

LI, S.; XIE, Y.; WU, X. Hardness and toughness investigations of deep cryogenic treated cold work die steel. **Cryogenics**, v. 50, n. 2, p. 89–92, 2010.

LI, J. et al. Finite element simulation of deep cryogenic treatment incorporating transformation kinetics. **Materials and Design**, v. 47, p. 653–666, 2013.

LI, S.; WU, X. Microstructural evolution and corresponding property changes after deep cryotreatment of tool steel. **Materials Science and Technology** (United Kingdom), v. 31, n. 15, p. 1867–1878, 2015.

LIU, B. et al. Effect of tempering conditions on secondary hardening of carbides and retained austenite in spray-formed M42 high-speed steel. **Materials**, v. 12, n. 22, 2019.

MARK. A.; (1992). Cutting tools in the deep freeze. In: **Modern Machine Shop**, v. 64, n.8, p. 54-61.

MOSCOSO, M. F. C. et al. Effects of cooling parameter and cryogenic treatment on microstructure and fracture toughness of AISI D2 tool steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 29, n. 12, p. 7929-7939, 2020.

MOSCOSO, M. F. C. **O efeito da taxa de resfriamento e tratamento criogênico sobre a tenacidade e à fratura do aço ABNT D2**. 2017. 78P. Dissertação (Mestrado). Instituto Federal De Educação, Ciência e Tecnologia Do Rio Grande Do Sul, Caxias do Sul, 2017.

NANESA, H. G.; BOULGAKOFF, J.; JAHAZI, M. Influence of prior cold deformation on microstructure evolution of AISI D2 tool steel after hardening heat treatment. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 22, p. 115–119, 2016.

NANESA, H. G.; TOUAZINE, H.; JAHAZI, M. Influence of cryogenic process parameters on microstructure and hardness evolution of AISI D2 tool steel. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 85, n. 1–4, p. 881–890, 2016.

NANESA, H. G.; JAHAZI, M. Alternative phase transformation path in cryogenically treated AISI D2 tool steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 634, p. 32–36, 2015.

NANESA, H. G.; JAHAZI, M.; NARAGHI, R. Martensitic transformation in AISI D2 tool steel during continuous cooling to 173 K. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 17, p. 5758–5768, 2015.

NANESA, H.; JAHAZI, M. Simultaneous enhancement of strength and ductility in cryogenically treated AISI D2 tool steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 598, p. 413–419, 2014.

OPPENKOWSKI, A.; WEBER, S.; THEISEN, W. Evaluation of factors influencing deep cryogenic treatment that affect the properties of tool steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210, n. 14, p. 1949–1955, 2010.

PIRTOVŠEK, T. V.; KUGLER, G.; TERČELJ, M. The behaviour of the carbides of ledeburitic AISI D2 tool steel during multiple hot deformation cycles. **Materials Characterization**, v. 83, p. 97–108, 2013.

PODGORNIK, B. et al. Deep cryogenic treatment of tool steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 229, p. 398–406, 2016.

PODGORNIK, B. et al. Improving tribological properties of tool steels through combination of deep-cryogenic treatment and plasma nitriding. **Wear**, v. 288, p. 88-93, 2012.

RAHIM, Robbi; ZULKARNAIN, Iskandar; JAYA, Hendra. A review: search visualization with Knuth Morris Pratt algorithm. In: IOP Conference Series: **Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2017. p. 12026.

ROBERTS, G.; KRAUSS, G.; KENNEDY, R. **Tool steels**. 5 ed. American Society for Metals, Metals Park, OH., 1998.

SINGH, G.; GILL, S. S.; DOGRA, M. Techno-economic analysis of blanking punch life improvement by environment friendly cryogenic treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 1060–1068, 2017.

SURBERG, C. H.; STRATTON, P.; LINGENHÖLE, K. The effect of some heat treatment parameters on the dimensional stability of AISI D2. **Cryogenics**, v. 48, n. 1–2, p. 42–47, 2008.

SONAR, T. et al. Minimization of Distortion in Heat Treated AISI D2 Tool Steel: Mechanism and Distortion Analysis. **Procedia Manufacturing**, v. 20, p. 113–118, 2018.

SONAR, Tushar M.; LOMTE, Sachin V. Effect of deep cryogenic treatment on surface integrity and dimensional stability of D2 tool steel. **International Journal of Research in Engineering and Technology**, v. 4, n. 8, p. 67-71, 2015.

STRATTON, P. F. Optimising nano-carbide precipitation in tool steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 449–451, n. December 2005, p. 809–812, 2007.

THORNTON, R. et al. The effects of cryogenic processing on the wear resistance of grey cast iron brake discs. **Wear**, v. 271, n. 9–10, p. 2386–2395, 2011.

TYSHCHENKO, A. I. et al. Low-temperature martensitic transformation and deep cryogenic treatment of a tool steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 26, p. 7027–7039, 2010.

VILLA, Matteo; PANTLEON, Karen; SOMERS, Marcel AJ. Evolution of compressive strains in retained austenite during sub-zero Celsius martensite formation and tempering. **Acta materialia**, v. 65, p. 383-392, 2014.

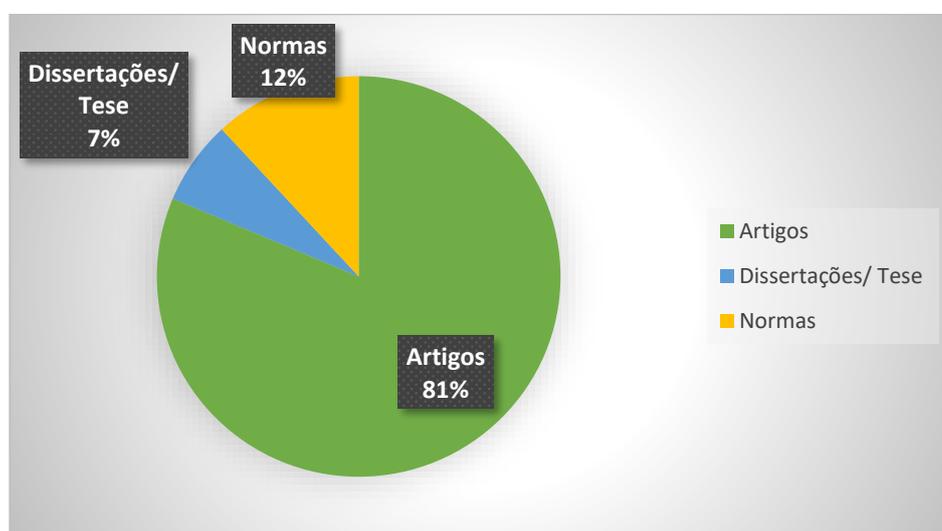
WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. X-ray Diffraction Crystallography. Sendai: **Springler**, V., 2011.

ZHIRAFAR, S.; REZAEIAN, A.; PUGH, M. Effect of cryogenic treatment on the mechanical properties of 4340 steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 186, n. 1–3, p. 298–303, 2007.

7.2 REFERÊNCIA POR ESTRATO

Para a elaboração dessa dissertação foram utilizados artigos, normas, dissertações e teses sendo representados na Figura 32.

Figura 32 - Referência utilizada



Fonte: próprio autor

7.3 REFERÊNCIAS POR QUALIS

Os artigos utilizados foram qualificados de acordo com o seu percentil determinado pela Scopus. A norma utilizada para determinar a classificação de cada artigo é apresentada na Tabela 11.

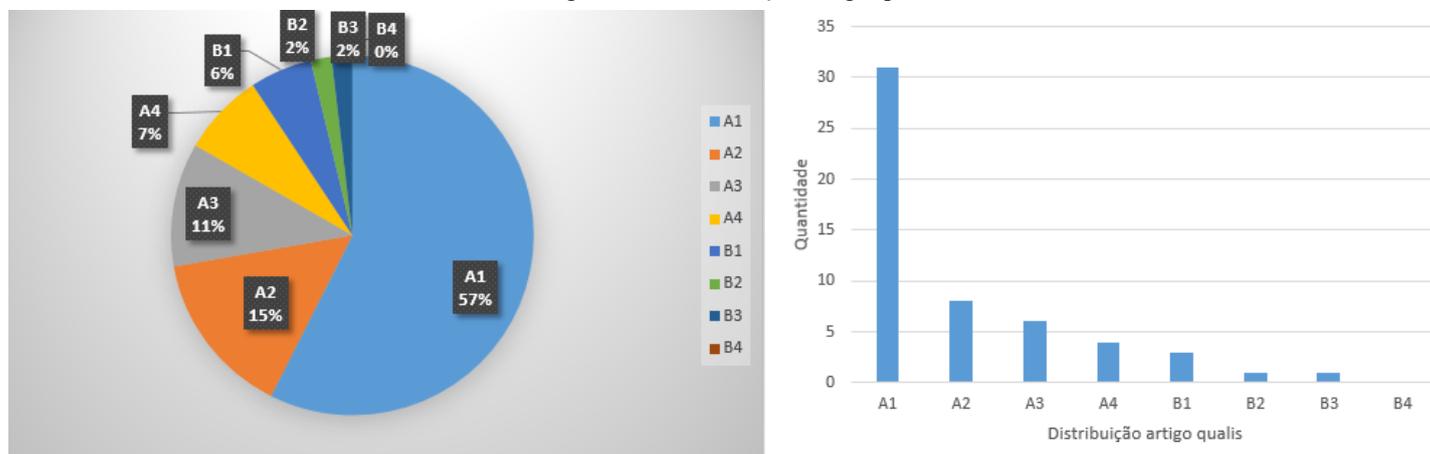
Tabela 11 - Artigos pela classificação Scopus

A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4
100- 87,5	87,5 - 75	75 - 62,5	62,5 - 50	50 - 37,5	50 - 37,5	50 - 37,5	50 - 37,5

Fonte: próprio autor

A classificação Scopus dos artigos utilizados, feita através da Tabela 11 que é apresentada na Figura 33.

Figura 33 - Distribuição artigo qualis

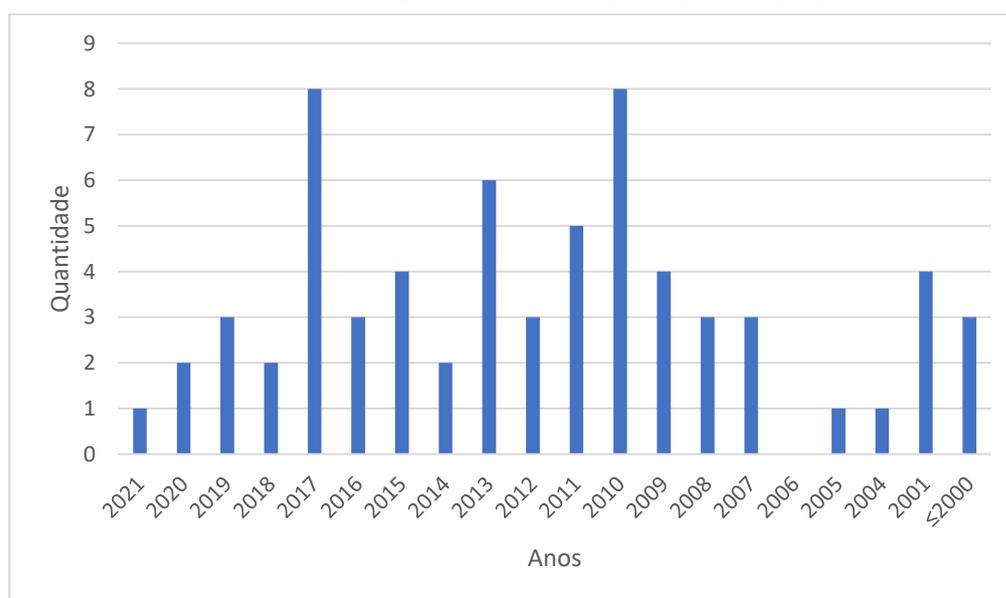


Fonte: próprio autor

7.4 REFERÊNCIAS POR DATA DOS ARTIGOS

Os artigos utilizados foram classificados de acordo com o devido ano de publicação conforme é demonstrado na Figura 34.

Figura 34 - Anos de publicação dos artigos da presente pesquisa



Fonte: próprio autor