

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROJETO E PROCESSOS DE
FABRICAÇÃO - MESTRADO PROFISSIONAL

Matheus Borges da Silva

AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO NA MICROESTRUTURA E
PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO AISI D6.

Passo Fundo

2018

Matheus Borges da Silva

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO NA
MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO
AISI D6.**

Orientador: Prof. Dr. Charles L. Israel

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Projeto e Processos de Fabricação da Universidade de Passo Fundo, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Projeto e Processos de Fabricação.

Passo Fundo
2018

Matheus Borges da Silva

AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO AISI D6.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Projeto e Processos de Fabricação da Universidade de Passo Fundo, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Projeto e Processos de Fabricação.

Data de aprovação: 12/01/2018.

Os componentes da banca examinadora abaixo aprovaram a dissertação:

Professor Doutor Charles Leonardo Israel
Universidade de Passo Fundo - RS
Orientador

Professor Doutor Paulo Henrique Sanchez Cardoso
Universidade Federal de Rio Grande - RS

Professor Doutor Vagner Alves Guimarães
Universidade de Passo Fundo - RS

Professor Doutor Albino Moura Guterres
Instituto Federal Sul-Rio-Grandense - RS

*A minha esposa, **Andressa Raquel Beduschi Borges da Silva**, minha companheira de todas as horas, meu porto seguro, exemplo de ser humano e profissional, pela sua compreensão, respeito, tolerância, por presentear-me com a família que sempre sonhei e por todas as atitudes que a faz merecedora de todo meu amor e admiração.*

*Aos meus pais, **João Valdir Borges da Silva** (in memorian) e **Maria Olinda Comerlato**, que dignamente me apresentaram à importância da família e ao caminho da honestidade, luta e persistência.*

A toda minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, pois sem ele, esta jornada não seria cumprida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Charles Leonardo Israel, pilar essencial para que este trabalho fosse possível, pela paciência, pelo enorme conhecimento e notório amor pela ciência dos materiais que me contagiou, pela amizade e apoio em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Paulo Henrique Sanchez Cardoso, por sugestões preciosas, conversas acerca dos inúmeros conceitos que pareciam não fazer sentido, pelo apoio e sabedoria

Ao LAMEF da UFRGS, em especial ao Prof. Dr. Thomas Clarke e ao Msc. Eng. Mecânico e analista técnico Igor Luis Diehl pela disposição e ajuda nos ensaios de DRX.

A laboratorista técnica Cassiane Nunes, e ao Msc. Eng. Mecânico Luis Eduardo da Silva, responsável pelas análises em MEV e EDS da UPF pela disponibilidade, pelas discussões técnicas e trocas de experiências, foram de grande contribuição.

Ao SENAI – SC por acreditar e incentivar a formação científica do corpo docente.

A empresa TECNOTÊMPERA de Guaramirim - SC pelos tratamentos térmicos realizados e por disponibilizar toda a planta da empresa e todo seu corpo técnico para que o desenvolvimento desse estudo fosse possível.

A empresa GERMAQ INDÚSTRIA E COMÉRCIO - Ltda de Chapecó -SC pela oportunidade e confiança depositada neste estudo.

*“Quando não souberes para onde ir, olha para
trás e saiba pelo menos de onde vens”
Ana Maria Gonçalves*

RESUMO

Diversos estudos demonstram que o tratamento criogênico melhora as propriedades do aço ferramenta ao reduzir o percentual da austenita residual e promover a precipitação de carbonetos ultrafinos, proporcionando melhorias na estabilidade dimensional, ganho em tenacidade, resistência mecânica e desgaste. Porém, a bibliografia não discute de maneira clara e suficiente a influência do tempo de criogenia na mudança morfológica dos carbonetos, na dissolução percentual da austenita retida e sua influência nas propriedades mecânicas desta liga de maneira significativa. Neste estudo as amostras do aço AISI D6 foram caracterizadas por espectrometria, submetidos a tratamento térmico de têmpera em forno a vácuo, o tratamento térmico de revenimento anterior ao processo criogênico foi realizado igualmente em forno a vácuo, já os revenimentos posteriores a criogenia se deram em forno Mufla. Diferentes tempos de imersão no nitrogênio líquido, 2 e 24 horas foram realizadas em criogenia profunda a fim de avaliar variâncias nas propriedades que influenciam diretamente na aplicabilidade em alto rendimento dos facões de corte de chapas metálicas. Observou-se através das técnicas de microscopia óptica; MEV/EDS; DRX; Microdureza HV e Impacto Charpy que a temperatura de austenitização desempenha papel fundamental na criogenia, revelando que o tratamento criogênico atua no condicionamento da martensita formada na têmpera (martensita primária) e não na martensita formada a partir da transformação da AR, mostrou também que o tempo de imersão em criogenia profunda tem pouca influência nas propriedades específicas propostas pelo estudo, diferentemente da temperatura de austenitização, ponto chave para o propósito de aplicação do aço AISI D6 a facões de alto desempenho no corte de chapas metálicas.

Palavras-chave: Aço AISI D6, criogenia, austenita retida, Charpy.

ABSTRACT

Several studies have demonstrated that cryogenic treatment improves the properties of tool steels by reducing the percentage of residual austenite and promoting the precipitation of ultrafine carbides, providing improvements in dimensional stability, toughness gain, mechanical strength and wear. However, the literature does not discuss clearly and sufficiently the influence of cryogenic time on the morphological change of the carbides and on the percentage dissolution of the retained austenite, and its influence on the mechanical properties of this alloy in a significant way. In this study the samples of the AISI D6 steel were characterized by spectrometry, submitted to heat treatment of tempering in a vacuum oven, the heat treatment of tempering prior to the cryogenic process was also carried out in a vacuum oven, the postventions after cryogenics were given in Mufla oven. Different times of immersion in liquid nitrogen, 2 and 24 hours were carried out in deep cryogenics in order to evaluate variances in the properties that directly influence the applicability in high yield of the cutting machetes of sheet metal. It was observed through the techniques of optical microscopy; MEV / EDS; DRX; Microhardness HV and Charpy Impact tests showed that the austenitization temperature plays a fundamental role in the cryogenics, revealing that the cryogenic treatment affects the martensite formed in the tempering (primary martensite) and not in the martensite formed from the AR transformation. immersion time in deep cryogenics has little influence on the specific properties proposed by the study, unlike the austenitizing temperature, point east, key for the purpose of application of AISI D6 steel to high performance machetes in the cutting of sheet metal.

Keywords: AISI D6 steel, deep cryogenics, retained austenite, Charpy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Micrografia óptica do AISI D6 Temperado e Revenido – Ataque Nital 3%.....	21
Figura 2– Etapas de tratamento térmico recomendadas	23
Figura 3– Diagrama de transformação isotérmica do Aço AISI D6, e de transformação por esfriamento contínuo	26
Figura 4– D6 Diagrama de transformação por esfriamento contínuo do Aço AISI.....	27
Figura 5– Esquema microestrutural característico dos aços-ferramenta.....	28
Figura 6– Identificação e classificação por comparação de dureza dos carbonetos de liga presentes nos aços ferramenta versus a dureza da matriz microestrutural	29
Figura 7– Diagrama de equilíbrio Fe-C e detalhe que enfatiza a zona pertencente aos aços...	31
Figura 8– Trincas térmicas provenientes da rota realizada pela empresa para o Aço AISI D6 reveladas durante os processos de acabamento e afiação	36
Figura 9 – Peças fraturadas fragilmente antes mesmo da aplicação no equipamento.....	37
Figura 10- – Fluxograma das etapas experimentais e ensaios realizados.....	38
Figura 11– Identificação das amostras em função das rotas de tratamentos realizados.....	39
Figura 12– Forno de tratamento térmico a vácuo SECO/WARVICK VP12 utilizado no experimental	40
Figura 13– Supervisório de curvas de tratamento x curvas reais	41
Figura 14– Supervisório de sistema, pressões e temperaturas.....	41
Figura 15– Forno Mufla Modelo MLTT – 800 FORTELAB	43
Figura 16 – Dimensões do corpo de prova para ensaio de impacto Charpy sem entalhe	43
Figura 17 – Valores de dureza HV dos CP's de impacto Charpy tratados termicamente pelas 6 rotas propostas	46
Figura 18– Análise EDS e composição química dos carbonetos característicos	50
Figura 19– Análise EDS e composição química dos carbonetos característicos ricos em Cr e W	50
Figura 20– Análise EDS e composição química dos carbonetos característicos ricos em Cr e V	51
Figura 21– Análise EDS e composição química dos carbonetos característicos ricos em Cr..	51

Figura 22 – Análise EDS e composição química dos carbonetos característicos ricos em Cr e Mn.....	51
Figura 23– Valores de energia absorvida em Joules (J) para cada corpo de prova de impacto Charpy tratados termicamente pelas rotas propostas.....	52
Figura 24– Microestruturas comparativas entre as rotas A, B, C, D, E e F através das técnicas de microscopia óptica convencional x microscopia óptica binarizada por técnica threshold e microscopia eletrônica de varredura (MEV) – pré ataque em Nital 3% + Metabissulfito de Sódio 10%	54
Figura 25 – Índices comparativos por microscopia óptica - técnica de threshold x DRX	57
Figura 26– Difratoograma do CP tratado segundo a rota C, seleção do pico em 2theta para quantificação de AR segundo o módulo de Rietveld do próprio software do equipamento	59
Figura 27 – Análises fractográficas das amostras submetidas ao impacto Charpy austenitizadas a 1050°C e tratadas pelas rotas propostas – MEV elétrons secundários – 5000X	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Composição química dos aços ferramenta para trabalho a frio da série D.....	19
Tabela 2– Composição química do aço AISI D6 e suas normas de equivalência.....	20
Tabela 3– Efeito da adição de elementos de liga na temperatura Ms e austenita retida em aço 1% de carbono	32
Tabela 4– Valores de dureza HV dos CP's de impacto Charpy na matriz.....	46
Tabela 5– Valores de dureza HV dos CP's de impacto Charpy nos carbonetos.....	48
Tabela 6– Valores de energia absorvida em Joules (J) para cada corpo de prova de impacto Charpy.....	52
Tabela 7– Índices comparativos por microscopia óptica - técnica de threshold x DRX para Austenita Retida na microestrutura do Aço AISI D6 pós rotas de tratamentos.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<	Menor que.
%	Porcentagem.
HRC	<i>Hardness</i> Rockwell C, Dureza Rockwell na escala C.
Mesh	Número de aberturas por polegada linear.
AISI	American Iron and Steel Institute.
D6	Classificação AISI para aço para trabalho a frio de alto carbono e alto cromo.
VC131	Denominação da Villares Metals para o aço similar ao AISI – D6.
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
CP	Corpo de Prova.
MO	Microscopia Óptica.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
DRX	Difração de Raio X
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence.</i>
A1	Linha de transformação do diagrama de fases Fe-C, abaixo da qual, em condições de equilíbrio, não pode existir ferro gama, apenas ferro alfa e Fe ₃ C
A3	Linha de transformação do diagrama de fases Fe-C que indica, no resfriamento e em condições de equilíbrio, a passagem do ferro gama a ferro alfa
HV	<i>Hardness</i> Vickers
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
M _s	<i>Martensite Start</i> , início da transformação martensítica.

M _F	<i>Martensite finish</i> , final da transformação martensítica.
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Iron and Steel institute</i>
C	Carbono
CCC	Estrutura Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Estrutura Cúbica de Face Centrada
Cr	Cromo
Co	Cobalto
Fe	Ferro
Fe ₃ C	Cementita
MC	Carboneto, onde M são os metais presentes no aço
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
N ₂	Nitrogênio
P	Fósforo
Ni	Níquel
UPF	Universidade de Passo Fundo
V	Vanádio
Ti	Titânio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivos.....	16
1.1.1 Geral	16
1.1.2 Específicos.....	16
1.2 Justificativa	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Aços Para Ferramentas e Matrizes.....	18
2.1.1 Aço AISI D6.....	19
2.2 Tratamentos Térmicos	21
2.2.1 Tratamento Térmico a Vácuo	24
2.2.2 Mecanismos de Transformação Martensítica.....	25
2.2.3 Influências do Tratamento Térmico de Revenimento na Dureza e Tenacidade.....	27
2.2.4 Austenita Retida	30
2.2.5 Criogenia Profunda x Tratamento Sub-Zero	32
3 MATERIAL E MÉTODOS	36
3.1 Caracterização da Rota de Tratamento Utilizada pela Empresa.	36
3.2 Rotas Experimentais	37
3.3 Composição Química.....	39
3.4 Têmpera, Revenimento e Alívio de Tensões a Vácuo.....	39
3.5 Criogenia Profunda	42
3.6 Tratamento Térmico de Revenimento Posterior a Criogenia.	42
3.7 Ensaio de Impacto Charpy	43
3.8 Caracterização Metalográfica	44
3.9 Microdureza Vickers (HV)	44
3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura MEV - EDS	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 Ensaio de Dureza HV e EDS.....	46
4.2 Ensaio de Impacto Charpy	52
4.3 Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
4.4 Quantificação da Austenita Retida DRX	56
4.5 Fractografia.....	59
CONCLUSÕES.....	63
REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

As propriedades mecânicas dos aços estão diretamente ligadas à microestrutura do material. Muitos aços de baixa e média liga são submetidos a tratamentos térmicos com o intuito de serem utilizados para determinadas aplicações estruturais. Um controle adequado na composição química e microestrutura é capaz de otimizar as propriedades de um aço.

Em geral, os aços ferramenta são usados em aplicações para dar forma a outros materiais e são projetados para ter elevada dureza e durabilidade submetidos a condições severas de serviço, normalmente situações que requerem resistência ao desgaste e elevada tenacidade nas aplicações (ROBERTS, et. al 1998). São ligas cujas propriedades são baseadas na formação de carbonetos de elementos de transição, como o cromo, o molibdênio, o tungstênio e o vanádio (KRAUSS, 1990 e VITRY et. al, 2012).

Os aços para trabalho a frio da série D (*Die Steels*) possuem alto teor de carbono e Cromo, possuindo elevada resistência ao desgaste (associada à presença de carbonetos de cromo) e baixíssima distorção no tratamento térmico, sendo também chamados de aços “indeformáveis”. Desta série, e objeto deste estudo, o mais utilizado é o D6. São utilizados em matrizes para corte, estampagem, embutimento, em pentes para laminação de roscas, punções, calibres, mandris, lâminas para corte a frio e fieiras para trefilação (SILVA; MEI, 2006).

Após tratamentos térmicos convencionais de têmpera e revenimento, a austenita retida (AR) em aços ferramenta pode afetar de forma significativa a vida da peça fabricada. Como a transformação da austenita em martensita não é dependente do tempo e sim do grau de resfriamento abaixo da M_s , após a têmpera poderá permanecer uma quantidade de austenita que não se transformou chamada austenita retida. Os problemas devido ao excesso da austenita retida tem incomodado a indústria dos aços ferramentas desde o século XIX, uma das causas primárias de falha prematura da ferramenta e é universalmente considerada prejudicial. Vales (2011), discute em seu estudo que a austenita retida pode tornar-se metaestável com o tempo, transformando-se posteriormente durante o trabalho, causando uma distorção na peça e/ou tensão na peça podendo levar a formação de trincas.

Portanto, os índices de AR devem ser reduzidos ao máximo para evitar problemas na peça posta em trabalho. Sabendo que a AR é macia e instável a baixas temperaturas, uma das técnicas utilizadas para realizar a transformação em martensita é o tratamento criogênico. (LESKOVSEC et al, 2006).

O tratamento criogênico profundo (TCP) é um processo térmico lento e controlado onde um material é resfriado até temperaturas em torno de -190°C e depois aquecido até a temperatura ambiente. Esse tipo de tratamento promove o aumento expressivo da resistência ao desgaste de vários aços ferramenta, além de promover melhor estabilidade dimensional (SURBERG, 2008).

O tratamento criogênico profundo também causa a precipitação de finos carbonetos dispersos na martensita. A cinética de precipitação de carbonetos ultrafinos em baixa temperatura é pouco conhecida por se tratar de um fenômeno adifusional de transformação de fase. Uma hipótese para o surgimento destes carbonetos seria o fato de que o resfriamento pode ocasionar uma deformação da rede cristalina do ferro devido a contração do aço em baixa temperatura (YUN, XIAOPING, HONGSHEN, 1988).

Por ser um processo pouco difundido pela indústria metal-mecânica, e tecnicamente desconhecido, os tempos de encharque no processo de criogenia profunda, e os reais ganhos nas propriedades mecânicas ainda estão em discussão, dificultando a inserção na produção.

1.1 Objetivos

1.1.1 Geral

Avaliar a decomposição térmica da austenita retida, e a influência deste nas propriedades do aço AISI D6 em diferentes tempos de imersão em criogenia profunda, e entre fases de tratamento térmico convencional já realizado pela empresa GERMAQ.

1.1.2 Específicos

- Analisar os diferentes tempos de encharque criogênico profundo, confrontando características microestruturais e condições sob solicitações mecânicas específicas;
- Correlacionar e discutir os problemas encontrados atualmente nos materiais tratados pela rota desenvolvida pela empresa para o Aço AISI D6;
- Sugerir a melhor rota de tratamento térmico específico para garantir o melhor desempenho do aço AISI D6 para a aplicação a facão de corte de chapas metálicas de alto rendimento.

1.2 Justificativa

A necessidade de aprimoramento de processos industriais, melhorando a qualidade de produtos e processos, acarreta às organizações a necessidade de mudança de estratégia de

processos e o aumento da qualidade do produto final. A empresa GERMAQ INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA. com o propósito de ser referência na região Sul na fabricação e desenvolvimento de equipamentos industriais, propôs em um dos seu novos produtos, a sugestão de tratamento térmico nas tesouras e facões de corte de alto rendimento feita em Aço AISI D6. O material pós-tratamento térmico realizado pela empresa, apresenta trincas, ou com o mínimo de impacto em trabalho, fratura fragilmente. Portanto, é necessário caracterizar o processo atual, estabelecer na prática a viabilidade e o possível aumento de rendimento ocasionado pelo tratamento criogênico sugerido neste estudo após o tratamento térmico de têmpera e revenimento no Aço AISI D6, a fim de avaliar as suas características microestruturais e de resistência mecânica. Por ser um processo pouco difundido, e tecnicamente desconhecido pela empresa, o tempo de encharque no processo de criogenia profunda, e os reais ganhos nas propriedades mecânicas por esta técnica ainda estão em discussão, dificultando a inserção na produção.

A busca constante pelo desenvolvimento tecnológico e aprendizado contínuo, além da necessidade de contribuir para a melhoria e competitividade dos processos industriais servem como motivação para este estudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços Para Ferramentas e Matrizes

As ferramentas utilizadas na indústria em geral e, particularmente, na indústria mecânica, são um acessório imprescindível na usinagem e conformação de peças metálicas. Essas ferramentas devem apresentar requisitos que possibilitem realizar as operações a que foram destinadas com precisão e a um custo relativamente baixo.

Os chamados “aços ferramenta” são uma classe de aços com alta qualidade, de composição química e propriedades diferenciadas em relação aos aços carbono comuns ou baixa liga, comercialmente existentes. Normalmente esses aços são usados na fabricação de ferramentas que trabalham com corte, estampagem, extrusão, forjamento e injeção de ligas não-ferrosas e materiais poliméricos, ou seja, em operações que processam aços e materiais com dureza inferior (ASM INTERNATIONAL, 2001).

A complexidade dos aços ferramenta inicia na sua obtenção, principalmente em função da quantidade de elementos de liga utilizados como tungstênio, molibdênio, cromo, vanádio e cobalto, que requerem um controle preciso no processo siderúrgico de obtenção do aço, com o objetivo de se atingir os teores corretos de liga, bem como minimizar ao máximo os teores de impurezas no material, dentro dos limites especificados em normas (ROBERTS et al. 1998). Podem ser obtidos por lingotamento convencional ou contínuo. Em ambos os processos, em função da velocidade de solidificação, os elementos de liga tendem a criar segregações durante esta etapa, onde produzem formação dos carbonetos de elementos de liga de elevada dureza. Estes acabam formando uma rede carbonetos duros e grosseiros na microestrutura do aço, mesmo após a laminação, o que pode ser minimizado por outros processos metalúrgicos após a solidificação.

Os aços ferramenta para trabalho a frio subdivide-se em três classes distintas denominadas D, A e O. Todas as classes têm em comum altos teores de carbono, que potencializam os valores de dureza, aumentando a resistência ao desgaste. O que a difere são os elementos de liga, que afetam a quantidade e a distribuição dos carbonetos na matriz (KRAUSS, 1990; JUNIOR, 2006). Para aumentar a temperabilidade e torna-lo temperável em óleo, o cromo é adicionado, juntamente com Mn, isso aumenta a resistência ao desgaste, porque aumenta a dureza, sem prejudicar sensivelmente à ductilidade. O vanádio forma carbonetos estáveis e melhora a temperabilidade dos aços ferramenta. O carboneto formado pelo vanádio é considerado como sendo o carboneto mais duro encontrado nestes aços, com dureza superior ao

carboneto de cromo, ao tungstênio ou ao óxido de alumínio (FERRARESI, 1970). O principal efeito é impedir o crescimento do grão, refinando-o e, também, atua na melhora da dureza a quente. Durante a solidificação, trabalho a quente ou recozimento, esses elementos aparecem tanto em solução sólida na matriz austenítica, como combinados em carbonetos. No tratamento térmico de têmpera, os elementos dissolvidos na austenita ficam retidos e essa é transformada em martensita. Durante o revenimento subsequente, a formação dos carbonetos se dá a partir da precipitação tanto na porção de austenita retida como na matriz martensítica. O tipo de carboneto, a morfologia, fração volumétrica, tamanho e distribuição irão depender do teor de carbono do aço ferramenta, da natureza e quantidade dos elementos de liga presentes e das características dos tratamentos térmicos conduzidos no material (DURAND-CERRE, 2004; TORKAMANI et al., 2014).

Na Tabela 1 a seguir, estão as respectivas composições químicas dos aços ferramenta para trabalho a frio da série D.

Tabela 1– Composição química dos aços ferramenta para trabalho a frio da série D.

Designação AISI	Composição Química (% em peso)								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V	Co
Aços-ferramenta para trabalho a frio alto carbono e alto cromo									
D2	1,40- 1,60	0,60 máx	0,60 máx	11,00- 13,00	0,30 máx	0,70- 1,20	-	1,10 máx	-
D4	2,05- 2,40	0,60 máx	0,60 máx	11,00- 13,00	0,30 máx	0,70- 1,20	-	1,10 máx	-
D5	1,40- 1,60	0,60 máx	0,60 máx	11,00- 13,00	0,30 máx	0,70- 1,20	-	1,10 máx	2,50- 3,50
D6	2,00- 2,35	0,60 máx	0,60 máx	11,00- 13,50	0,30 máx	-	1,0 máx	1,00 máx	-
D7	2,15- 2,50	0,60 máx	0,60 máx	11,50- 13,50	0,30 máx	0,70- 1,20	-	3,80- 4,40	-

Fonte: TOOL STEELS (1998) / AMERICAN SOCIETY FOR METALS (1983).

Os aços da série AISI D, são utilizados para as aplicações mais críticas de trabalho a frio, pois possuem alta resistência ao desgaste a frio e atingem elevada dureza, normalmente da ordem de 60 HRC (ROBERTS, 1998).

2.1.1 Aço AISI D6

O aço AISI-D6 é fornecido no estado recozido com dureza máxima de 240 HB (251HV), se encontra classificado no grupo dos aços para trabalho a frio de alta liga e

temperáveis em óleo. Tem excelente resistência ao desgaste, que lhe é atribuída pelos numerosos carbonetos de cromo, ao quais são duros, e considerados não deformáveis.

Tabela 2– Composição química do aço AISI D6 e suas normas de equivalência.

Composição Química								
AISI	C	Mn	P máx.	S máx.	Si	Cr	W	V
D6	2,00 - 2,25	0,30 - 0,60	0,03	0,03	0,2 - 0,40	11,00 - 13,00	0,60 - 1,25	-
Normas de Equivalência								
AISI	Boehler	W Nr.	UNI	Gerdau	Villares	DIN		
D6	K107	~1.2436	~X210 Cr12 Ku	D6	VC131	~X210 Cr W 12		

Fonte: FAVORIT Aços especiais.

Pode haver adições dos elementos de liga 0,7%W e 0,2%V para melhorar a resposta o revenimento. Sua sequência de solidificação se inicia pela formação da austenita (γ), com o líquido sofrendo uma reação eutética para: $\gamma + M_7C_3$ (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1983). Os efeitos dos principais elementos de liga na composição do aço D6 conforme o estudo (MENDES, 2008) estão descritos abaixo:

Carbono (C): É o elemento essencial, para a formação dos carbonetos, que conferem dureza e resistência ao desgaste. Quanto mais elevado o teor de carbono, maior a quantidade de austenita retida na têmpera, exigindo temperaturas de revenido mais elevadas e tempos de revenimento mais longos. O teor de C elevado favorece a tendência à descarbonetação, durante o aquecimento para o tratamento térmico, principalmente, quando não se tomam precauções no sentido de evitá-la. Do mesmo modo, dependendo do teor de carbono inicial e da atmosfera de tratamento térmico utilizado no forno, pode ocorrer uma pequena carbonetação da superfície, a qual, às vezes, é propositadamente provocada (980°-1.095°C), para melhorar a dureza da superfície. O alto teor de carbono do aço D6 piora a usinabilidade, provocando um forte desgaste da ferramenta.

Cromo (Cr): Adicionado, juntamente com Mn, principalmente, para aumentar a temperabilidade, tornando, o aço temperável em óleo. Aumenta a resistência ao desgaste, porque aumenta a dureza, sem prejudicar sensivelmente a ductilidade.

Tungstênio (W): Formador de carbonetos. Sua principal característica é conferir a dureza a quente [20], isto é, capacidade de retenção da dureza até temperaturas da ordem de 600°C. Ainda que o W seja o elemento mais eficiente na dureza a quente, a obtenção desta característica é mais efetiva quando ele é adicionado conjuntamente com V ou Cr.

Vanádio (V): Forma carbonetos estáveis e melhora a temperabilidade dos aços ferramenta. O carboneto formado pelo vanádio é considerado como sendo o carboneto mais duro encontrado nos aços, com dureza superior ao carboneto de cromo, ao tungstênio ou ao óxido de alumínio (FERRARESI, 1970). O principal efeito é impedir o crescimento do grão, refinando-o.

O aquecimento para têmpera deve ser muito lento e uniforme. As temperaturas de têmpera variam de 955 °C a 995 °C. O revenido, realizado entre temperaturas de 200 °C a 540 °C tem os objetivos de aliviar as tensões resultantes da têmpera e promover a precipitação de carbonetos secundários, responsáveis por aumentar a resistência ao desgaste. As durezas finais de serviço variam de 58 a 64 HRC (CHIAVERINI, 1990).

A figura 1 apresenta a característica micrografia do aço AISI D6 temperado e revenido.

Figura 1– Micrografia óptica do AISI D6 Temperado e Revenido – Ataque Nital 3%



Fonte: MARIANTE, G.R. (1999)

2.2 Tratamentos Térmicos

Tratamento térmico é o conjunto de operações de aquecimento e resfriamento a que são submetidos os aços, sob condições controladas de temperatura, tempo, atmosfera e velocidade de esfriamento, com o objetivo de alterar as suas propriedades ou conferir-lhes características determinadas (CHIAVERINI, 1990).

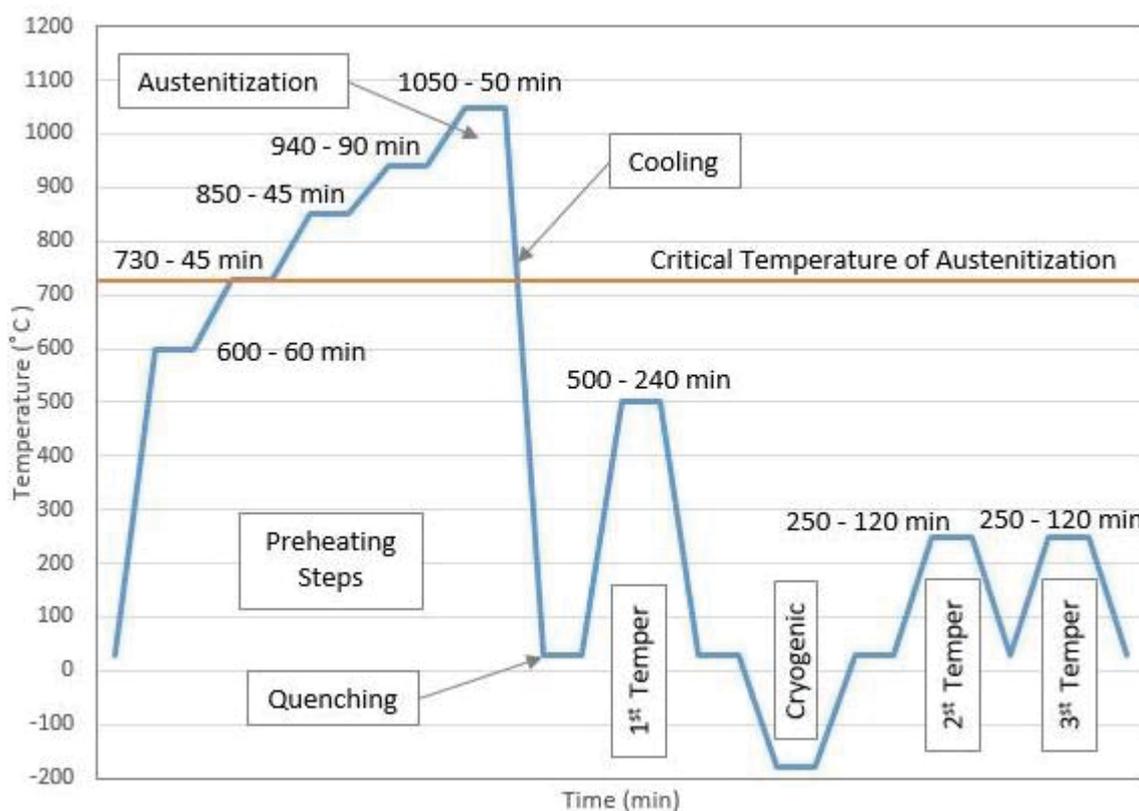
Segundo Costa e Silva et al., (1998) e Heirich, (1975), o tratamento térmico dos aços ferramenta apresenta muitas peculiaridades. Por uma série de fatores, e não apenas fatores metalúrgicos podem ser considerados muito diferentes do tratamento térmico de aços ao carbono ou baixa liga, por exemplo, aplicado em peças seriadas. Primeiramente, pela alta dependência das propriedades finais do material com o tratamento térmico aplicado. As condições de temperatura, tempo e taxas de aquecimento e resfriamento, os equipamentos utilizados, enfim todo procedimento pode estar e, na maioria dos casos, estará fortemente relacionado ao desempenho final da ferramenta. Segundo, pelo alto valor agregado das peças a serem tratadas; neste caso, moldes e matrizes em que os custos de usinagem e do próprio aço já estão embutidos. Terceiro, por ser, normalmente uma das etapas finais do processo. Assim se ocorridos problemas sérios, dificilmente será possível repor a ferramenta tratada no prazo requisitado. Quarto, pelos moldes e matrizes não se tratarem de ferramentas padronizadas. Conseqüentemente, os tempos de aquecimento e a geometria, e os concentradores de tensão relacionados a ela, variam constantemente. Quinto, pela faixa estreita de temperatura, tanto de austenitização e revenimento, bem como pela variação desta faixa entre os diversos tipos de aços ferramenta aplicados.

A austenitização é uma das etapas de aquecimento mais críticas do processo de tratamento térmico. Se as temperaturas de austenitização forem excessivamente altas ou se o tempo de forno for muito longo isso pode resultar em excesso de distorções e empenamento, crescimento anormal de grão, diminuição da ductilidade e diminuição da resistência mecânica (ASM INTERNATIONAL, 2001).

O tratamento térmico de austenitização permite a dissolução dos elementos de liga e os carbonetos na matriz austenítica. Nesta etapa, proporção entre matriz e carbonetos depende da composição química, do volume de fração e dos carbonetos retidos (KRAUSS, 1990).

A Figura 2 mostra uma curva temperatura *versus* tempo com as etapas de pré-aquecimento, austenitização, posterior resfriamento na têmpera e as três etapas de revenimento subsequentes recomendadas.

Figura 2– Etapas de tratamento térmico recomendadas



Fonte: Adaptado de ROBERTS (1990)

Conforme sugestão dos fabricantes Villares Metals, (2003), o aquecimento para têmpera deve ser entre 950 e 970 °C, com pré-aquecimento das ferramentas em temperaturas entre 500 e 600 °C por uma hora, aproximadamente. O resfriamento pode ser realizado em óleo apropriado, com agitação e aquecido entre 40 °C e 70 °C, em banho de sal fundido, mantido entre 500 e 550 °C ou ao ar calmo. As ferramentas devem ser revenidas imediatamente após a têmpera, tão logo atinjam 60°C. Fazer, no mínimo, 2 revenimentos e entre cada revenimento as peças devem resfriar lentamente até a temperatura ambiente. O tempo de revenimento deve ser de, no mínimo, 2 horas. Para peças maiores que 70 mm, deve-se calcular o tempo em função de sua dimensão. Considerar uma hora para cada 25 mm de espessura. As temperaturas de revenimento devem ser escolhidas conforme a dureza desejada.

No resfriamento, a austenita supersaturada de C e elementos de liga transforma-se parcialmente em martensita, parte fica como austenita retida e os carbonetos primários que não se dissolveram continuam na estrutura sem qualquer alteração. A austenita retida possui baixa dureza e é metaestável, e em princípio a presença dela é bastante interessante, uma vez

que, como é mole, absorve boa parte das tensões oriundas da transformação daquela parcela da estrutura que se transformou em martensita. A austenita retida por ser metaestável se transforma secundariamente em martensita/bainita inferior na operação de revenido e criogenia.

2.2.1 Tratamento Térmico a Vácuo

A literatura traz que ao final da década de 1970, surgiram os primeiros tratamentos térmicos a vácuo, os quais passaram a ser bastante usados devido à possibilidade que oferece em reduzir os problemas de distorção e de decarbonetação das peças tratadas, ocorrências comuns no emprego de outros processos.

A tecnologia a vácuo de aquecimento e resfriamento de metais tem curva de crescimento mundial de utilização, principalmente no Brasil, conforme último censo realizado pela revista *Industrial Heating*, abr-jun (2013). Técnicas de monitoramento, controle e registro de parâmetros de processo térmico e zero emissão de poluentes são fatores importantes para a utilização dessa tecnologia com vistas a se produzir os melhores resultados de propriedades mecânicas da liga ferrosa. O processo térmico de aquecimento e resfriamento “rápido” de ligas ferrosas de alto teor em liga para se obter, preferencialmente, a microestrutura martensita utilizando a tecnologia de vácuo está consagrado na literatura técnica e nos catálogos de fabricantes de aços e de fornos com o nome de “Têmpera a Vácuo” (INDUSTRIAL HEATING, 2017).

Mais recentemente os fornos a vácuo para a têmpera começaram a predominar o processo de têmpera de aços ferramenta. Pois, conforme Puglia, *et al.* 1985, em relação às vantagens, podemos citar que os fornos de têmpera a vácuo se tornaram completamente automáticos, facilitando o controle dos parâmetros de tratamento térmico durante as etapas desde o pré-aquecimento, austenitização e têmpera dos aços. Isso proporcionou maior reprodutibilidade e segurança no processo de têmpera. Um aspecto importante é que como o aquecimento ocorre em alto vácuo e o resfriamento para têmpera utiliza gás inerte (N₂), elimina-se uma posterior etapa de limpeza dos componentes temperados, pois não ocorre decarbonetação superficial no material, em função da sua atmosfera inerte.

O processo de têmpera a vácuo se desenvolve num forno-câmara com temperatura de até 1.350°C e com vácuo de até 10e⁻⁵ mbar. Adiciona-se um gás inerte para purificar o meio ambiente. O resfriamento da carga é feito com nitrogênio, ou mistura de gases inertes, sob

determinada pressão até temperatura ambiente, podendo-se alcançar pressões de até 18 bar (pressão positiva). Todos os comandos do forno são controlados por microcomputador supervisorio.

Segundo Industrial Heating, 2013, todo o processo é monitorado e controlado por dois termopares que estão montados em um corpo de prova que simula a espessura da peça. Atingida a temperatura de austenitização e contado o tempo de homogeneização de temperatura, o gás nitrogênio armazenado em “buffer” (tanque de nitrogênio gás) com pressão o dobro de projeto da câmara do forno, é injetado na câmara de aquecimento a uma pressão selecionável que vai de 0 até a pressão máxima de projeto do forno. Comercialmente, os fornos de têmpera a vácuo podem ser projetados para pressões da ordem de 2, 6, 10, 12, 15 e 18 bar absoluto. A severidade do resfriamento é diretamente proporcional a pressão do gás N₂. Mais pressão em um mesmo volume representa mais massa de gás para extração de calor. O nitrogênio é recirculado por um ventilador tipo “*limit load*” de grande potência, passando inicialmente pela carga e em seguida por um trocador de calor (normalmente fluxo cruzado gás/água) para a extração de calor do interior do forno. O gás resfriado volta ao interior da câmara de aquecimento onde retira calor da peça novamente, e assim continuamente, até o resfriamento final.

2.2.2 Mecanismos de Transformação Martensítica.

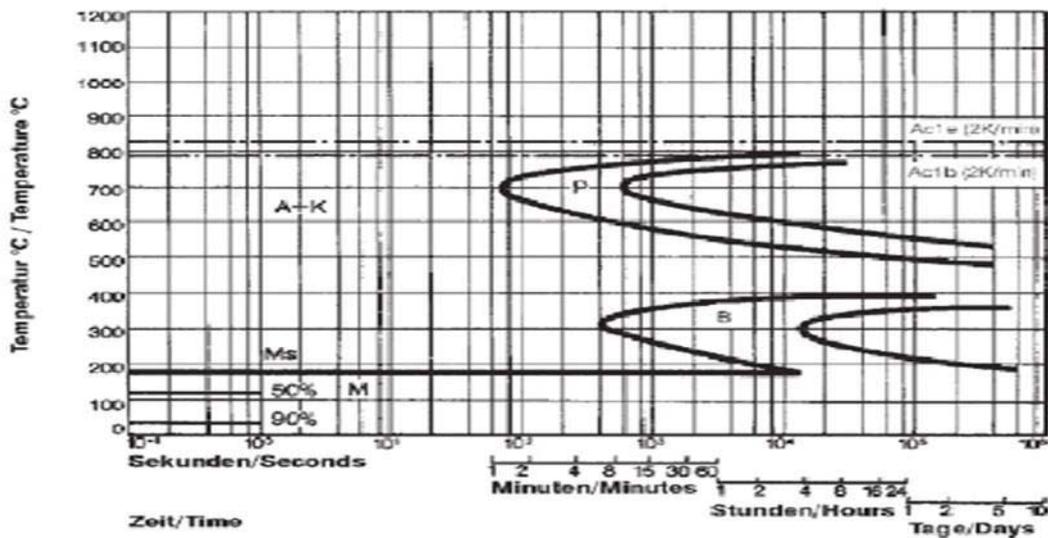
A martensita de ligas Fe-C, é o produto do resfriamento rápido da austenita, caracterizando a transformação de fase sendo pela ausência de difusão atômica, dependendo do teor de carbono, forma-se com estrutura tetragonal de corpo centrado, resultante de um movimento coordenado e/ou cooperativo entre os átomos da matriz, inferior ao parâmetro de rede e que mantém uma estreita correspondência do reticulado entre a matriz e a fase resultante. (HILLERT, BORGSTAM, 2000).

De maneira geral a martensita é descrita como uma solução sólida supersaturada de carbono em ferro α . Como o parâmetro de rede do ferro α é menor do que em ferro γ , os átomos de carbono expandirão o reticulado cristalino induzindo tensões e resultando no aumento da dureza do aço (MAGGE, 1971; NOVIKOV, 1994; SHEWMON, 2007; SHACKELFORD, 2008;).

A temperatura na qual a transformação martensítica se inicia é chamada de “*martensite start*”, recebendo a sigla Ms. Na realidade, o Ms de um aço reflete a força

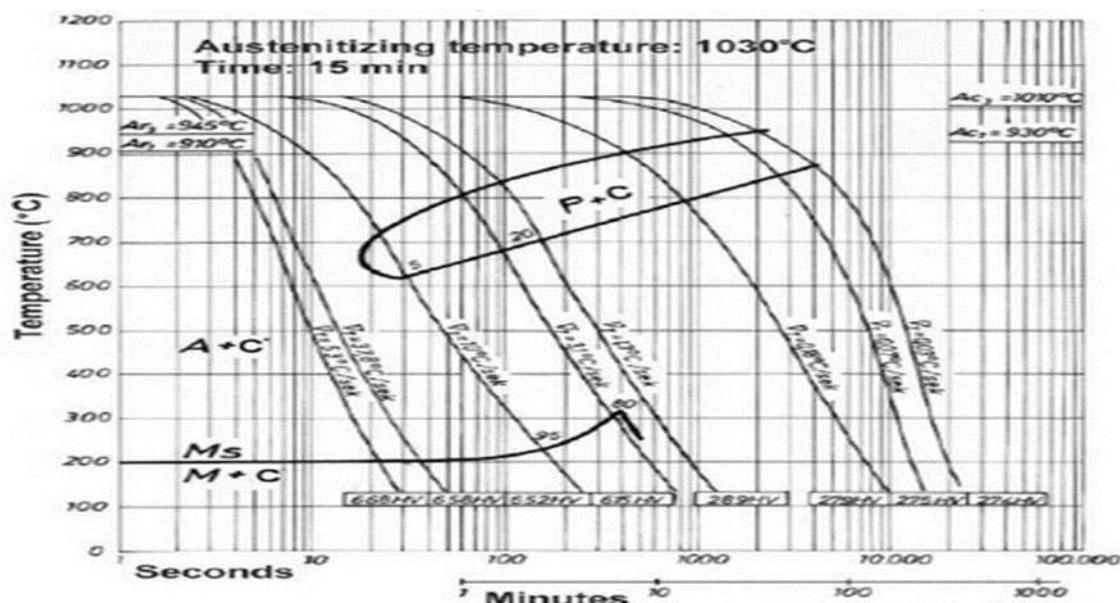
termodinâmica necessária para iniciar a transformação da austenita em martensita (AVNER, 1974; LESLEI, 1982; ROBERTS, 1998; TOOL STEELS, 1998). No caso específico dos aços-ferramenta, os elementos de liga formadores de carbonetos também influenciam a temperatura M_s . Embora os teores de C possuam grande participação na referida influência, elementos como Mn, Cr, Ni, Mo, Si e W reduzem o valor da temperatura M_s (KRAUSS, 1990; JUNIOR, 2006). De fato, durante a austenitização a austenita se enriquece em C e elementos de liga (provenientes da dissolução de carbonetos) dificultando a transformação martensítica (LESLEI, 1982; KRAUSS, 1990; MADIN, 1992; JUNIOR, 2006).

Figura 3– Diagrama de transformação isotérmica do Aço AISI D6, e de transformação por esfriamento contínuo



Fonte: PARKER (2011).

Figura 4– D6 Diagrama de transformação por esfriamento contínuo do Aço AISI



Fonte: BOHLER, Cold Work Tool Steel

2.2.3 Influências do Tratamento Térmico de Revenimento na Dureza e Tenacidade.

O revenimento envolve segregação de carbono para os defeitos da rede e a precipitação de carbonetos metaestáveis, cuja natureza depende da composição química da liga e da temperatura de revenido; além disso, ocorre a decomposição da austenita retida e a recuperação e recristalização da estrutura martensítica. Estas reações ocorrem pelo processo de difusão do soluto na matriz e muitas vezes elas se sobrepõem, sendo influenciadas pela adição dos elementos de liga (ALEXANDER, 2009).

Costuma-se dividir o revenimento em quatro estágios. O primeiro estágio consiste na precipitação de carbonetos metaestáveis de transição. O segundo e terceiro estágios envolvem a decomposição da austenita retida em ferrita e cementita. Em aços ligados, quando o revenimento é realizado a temperaturas mais elevadas, há o fenômeno da dureza secundária, que se costuma chamar de quarto estágio. A segregação de carbono e a formação de aglomerados (“clusters”) de carbono (processo chamado de envelhecimento) podem ocorrer antes do primeiro estágio de revenido (HUANG, J. Y et al 2003).

Como é evidenciado em (ROBERTS, 1998), os carbonetos de elementos de liga estáveis nos aços ferramenta podem ser formados durante a solidificação do aço, na austenitização para têmpera e durante a etapa de revenimento através do mecanismo

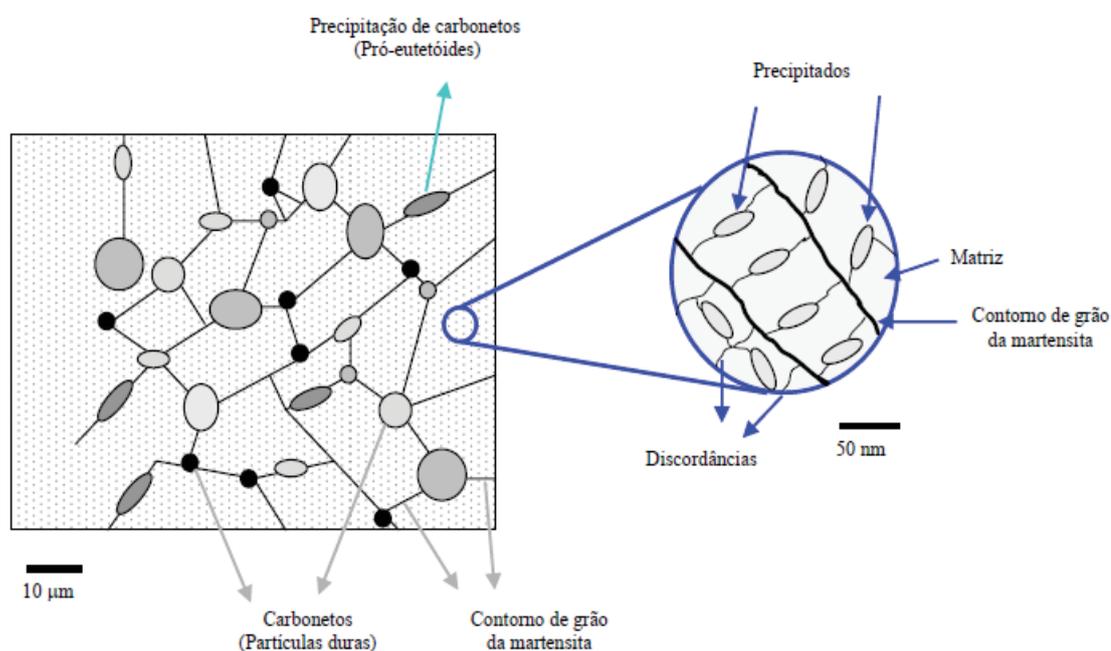
endurecimento secundário. Esses carbonetos de liga introduzem novas fases em equilíbrio nos aços ferramenta que conferem elevada dureza e resistência ao desgaste a matriz.

Os carbonetos oriundos da solidificação do aço passam por processo de fragmentação durante o forjamento ou laminação, alterando sua forma, tamanho e morfologia na microestrutura do material. Esses são os chamados de carbonetos primários. Já os carbonetos formados na austenitização ou no endurecimento secundário, são denominados carbonetos secundários na microestrutura conforme mostra o estudo de (ESSADIQI, 2006).

A matriz é responsável pela maior fração volumétrica da microestrutura, sendo esta normalmente de martensita revenida. Já os finos precipitados segundo Roberts (1998) apresentam tamanho máximo de 50nm e na maioria dos casos são coerentes com a matriz, destacando-se os carbonetos de endurecimento secundário e fases intermetálicas. As chamadas partículas duras apresentam tamanho variando entre 0,1 e 100 μm , sendo diretamente responsáveis pela resistência ao desgaste e pela queda nas propriedades como ductilidade e tenacidade dos aços-ferramenta (ROBERTS, 1998; EBNER, LEITNER, JEGLITSCH, CALISKANOGLU, 1999). Os carbonetos MC, M₂C, M₆C, e M₇C₃ são os exemplos de partículas duras, onde “M” representa um elemento de liga metálica.

Na figura 5 são mostrados, de forma esquemática, os principais elementos microestruturais presentes nos aços-ferramenta temperados e revenidos.

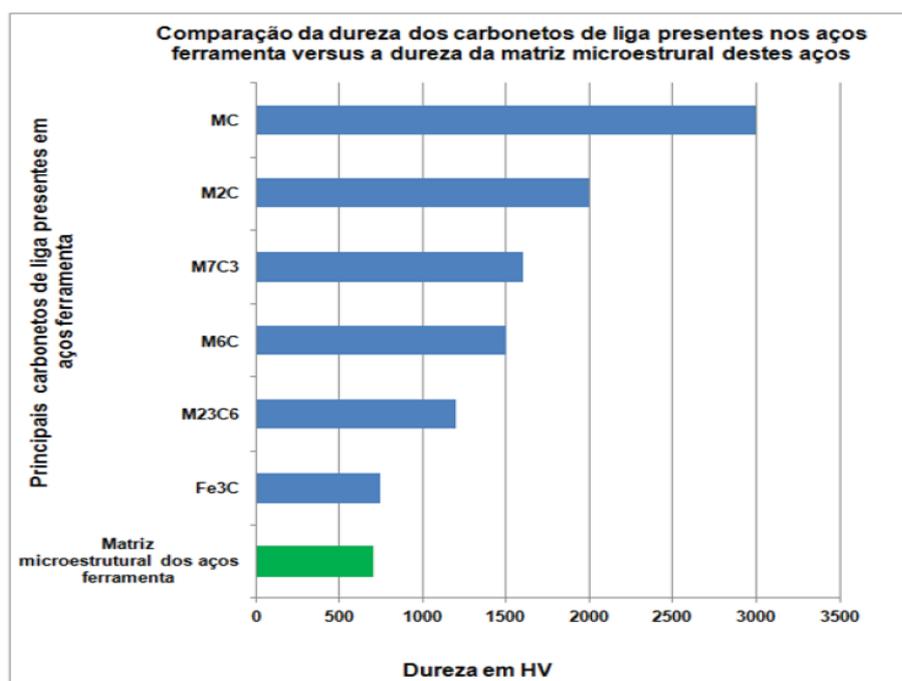
Figura 5– Esquema microestrutural característico dos aços-ferramenta



Fonte: ROBERTS, *et al* (1998); MADIN, R. (1992); EBNER, R *et al* (1999).

A figura 6 mostra como se dá a identificação e classificação por comparação de dureza dos carbonetos de liga presentes nos aços ferramenta versus a dureza da matriz microestrutural.

Figura 6– Identificação e classificação por comparação de dureza dos carbonetos de liga presentes nos aços ferramenta versus a dureza da matriz microestrutural



Fonte: ROBERTS, et. al., (1998).

Segundo Roberts (1998), os carbonetos identificados e classificados na figura 7 têm as seguintes características:

M₃C: Carboneto tipo cementita (Fe₃C). Tem estrutura atômica ortorrômbica. A posição M pode representar o Fe, Mn, Cr ou W, Mo e V com menor frequência.

M₇C₃: Carboneto muito encontrado em ligas à base de cromo. São resistentes à dissolução em altas temperaturas. Possuem elevada dureza e são resistentes à abrasão. São encontrados em ligas HSS. Têm estrutura hexagonal.

M₂₃C₆: Tipo de carboneto muito comum nas ligas com alto Cr como aços inoxidáveis e, nas ligas HSS. Têm estrutura cúbica de face centrada (CFC) e possuem elevada dureza.

M₆C: Carbonetos ricos em W ou Mo. Pode conter moderadas quantidades de Cr, V e Co na sua composição. Está presente nos aços rápido e possui elevada resistência a abrasão. Sua estrutura atômica é cúbica de face centrada (CFC).

M₂C: Tipo de carboneto rico em W ou Mo, sendo encontrado o tipo W₂C frequentemente. Formam-se normalmente após as etapas de revenimento, durante o endurecimento secundário. Têm arranjo atômico hexagonal.

MC: Tipo de carbonetos ricos em vanádio. Pequenas quantidades são dissolvidas no endurecimento secundário por precipitação. Normalmente resistentes à dissolução e possuem elevada dureza, sendo extremamente resistentes ao desgaste. Sua estrutura é cúbica de face centrada (CFC).

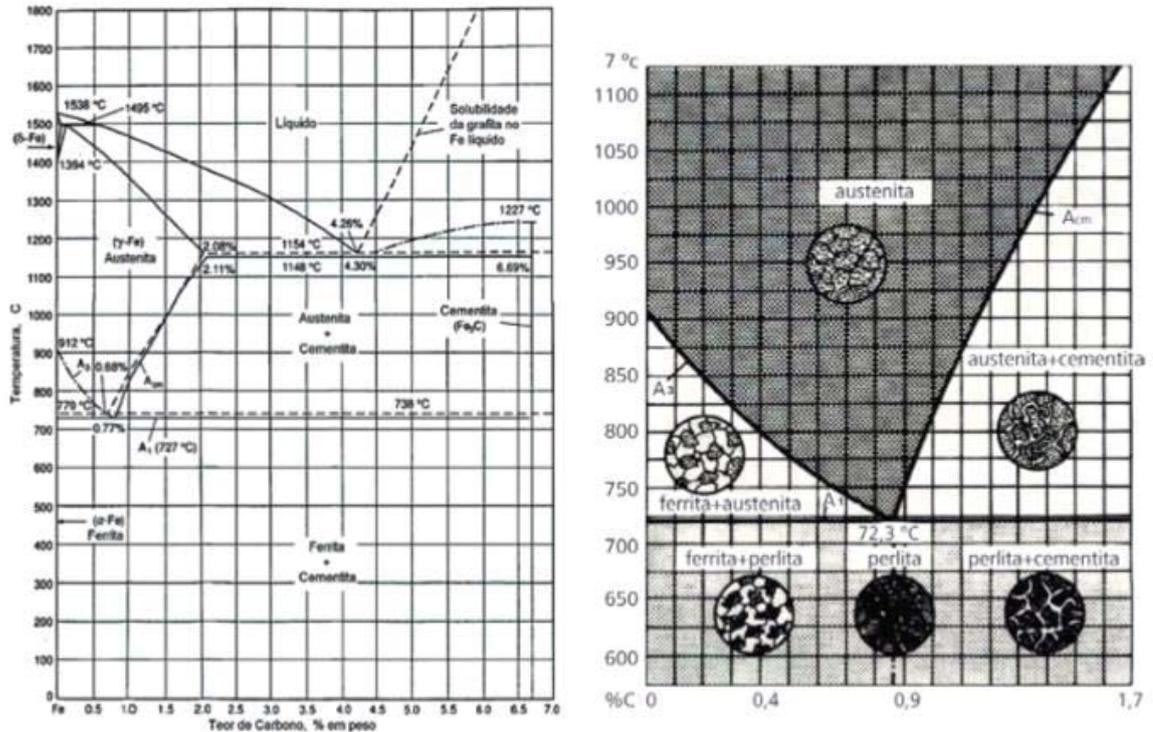
De acordo com Silva, Mei (2010), a resistência dos aços está ligada ao tipo, distribuição e tamanho dos carbonetos presentes na microestrutura, ou seja, quanto melhor a distribuição de carbonetos, bem como a menor dimensão destes, é possível obter melhores desempenhos no uso destes aços.

Contudo, para aços considerados alta liga a transformação geralmente não é completa, restando um componente indesejável nos espaços entre as ripas e placas de martensita, uma fase residual de austenita retida (SILVA, 2012).

2.2.4 Austenita Retida

Em aços, a austenita retida é estável a temperaturas acima da linha Ac₃ e Acm do diagrama de fases como visto na figura 7. Durante o resfriamento a austenita torna-se instável e se decompõe em novos constituintes que dependem da taxa de resfriamento e composição química do aço. Quando a transformação envolve processo de difusão, toda a austenita se transforma em ferrita, perlita ou bainita. Porém quando a taxa de resfriamento é elevada, o processo de transformação deixa de ser difusional e a austenita se transforma em martensita por cisalhamento, sendo possível que alguma porcentagem de austenita continue estável a temperatura ambiente (PARRISH, 1980).

Figura 7– Diagrama de equilíbrio Fe-C e detalhe que enfatiza a zona pertencente aos aços



Fonte: OLIVEIRA (2007).

Para que ocorra a transformação de toda a austenita em martensita é necessário que no final da têmpera o material atinja a temperatura final de transformação martensítica M_f . As temperaturas de transformação martensítica inicial e final, M_s e M_f , são dependentes do tipo e porcentagem de elementos de liga e, principalmente, da porcentagem de carbono do aço. Para porcentagens acima de 0,6 ~ 0,8% C a temperatura M_f se situa abaixo da temperatura ambiente, o que impede que a transformação chegue ao final durante a têmpera, fazendo com que parte da austenita fique retida na microestrutura (PARRISH, 1980). O efeito da presença de elementos de liga na temperatura M_s e no teor de austenita retida é mostrado na Tabela 3.

Geralmente, um resfriamento drástico resulta em menor quantidade de austenita retida do que um resfriamento mais lento, desde que ambos sejam suficientes para formar martensita. Um aumento na temperatura de austenitização também aumenta a quantidade de austenita retida (CALLISTER, 2008).

Tabela 3– Efeito da adição de elementos de liga na temperatura Ms e austenita retida em aço 1% de carbono

Elemento	Mudança na temp. Ms para 1 % do elemento	Mudança no % de austenita retida para 1 % do elemento
Carbono	-540 °F	+50 %
Manganês	-60 °F	+20 %
Cromo	-40 °F	+11 %
Níquel	-30 °F	+10 %
Molibdênio	-20 °F	+9 %
Tungstênio	-20 °F	+8 %
Cobalto	+10 °F	-3 %
alumínio	+30 °F	-4 %

Fonte: ROBERTS *et al.*, 1980.

Existem dois métodos para medir o teor de austenita retida: método metalográfico e difração de Raios-X. O método metalográfico é o mais usual. Pode ser feito por comparação visual da microestrutura com padrões ou cartas, ou através de metalografia quantitativa utilizando o computador e software específico. A difração de Raios-X possibilita medidas com acuracidade de 1%. O perfil do teor de austenita retida pode ser obtido por uma série de exames.

2.2.5 Criogenia Profunda x Tratamento Sub-Zero

A palavra criogenia deriva das palavras gregas “*kryos*”, que significa frio ou gelado, e “*genes*”, que significa nascido ou gerado. De um modo mais específico, é definida como o ramo da Física que se dedica à produção e manutenção de baixíssimas temperaturas e seus efeitos sobre a matéria (LAROUSSE, 1992).

O tratamento criogênico tem sido utilizado para melhorar a resistência ao desgaste e durabilidade de aços ferramenta. O resfriamento é um método eficaz de aumentar a dureza e produzir alto benefício sobre a estrutura cristalina do metal. Esse tipo de tratamento traz vantagens consideráveis, como um excelente aumento da resistência à abrasão e maior vida das ferramentas. Estes benefícios dependem tanto da temperatura utilizada quanto do tempo de permanência nesta temperatura (YUN, XIAOPING, HONGSHEN, 1988).

Importante lembrar que este tratamento não produz nenhum tipo de resíduo ou subproduto (GOBBI, 2009).

Durante anos, os tratamentos criogênicos desenvolveram-se rodeados de ceticismo. A sua aplicação foi fundamentalmente empírica, baseada na experiência. Praticamente não houve investigação aprofundada em torno deste assunto e sabe-se muito pouco acerca do que ocorre nos materiais sujeitos a temperaturas criogênicas (SARTORI, YOSHIDA, FAGUNDES, 2006). Perante a clara evidência de resultados, nos últimos anos, tem crescido o interesse neste processo e, conseqüentemente, surgido um crescente esforço de investigação (LESKOVSEC, KALIN, VIZINTIN, 2006).

A investigação deve estar focalizada a dois níveis. Por um lado, mais elementar, deve ser estudada a natureza das transformações que se produzem nos materiais e os mecanismos que as provocam. Por outro lado, e ao nível das aplicações, procura-se e aperfeiçoa-se o uso deste tratamento do ponto de vista da sua aplicação industrial. Em qualquer dos casos trata-se de uma tarefa árdua e dispendiosa dado o elevado número de materiais e aplicações a considerar (MARIANTE, 1999).

Os benefícios mais destacáveis alcançados a partir de componentes sujeitos a esse tratamento incluem melhoria do tempo de vida a fadiga, aumento da resistência ao desgaste, relativo aumento ou manutenção da tenacidade, redução das tensões residuais ou internas, maior estabilidade dimensional, redução de austenita retida, melhora da condutividade térmica e elétrica e aumento da resistência ao desgaste (MARIANTE, 1999; SILVA, 1999; HUANG, ZHU, LIAO, BEYERLEIN, BOURKE, MITCHELL, 2004; GOBBI 2009 *apud* STRATTON, 2007).

Então, como demonstrado por (KRAUSS, 1990, YUN, XIAOPING, HONGSHEN, 1998 *apud* SILVA, 2012; COLLINS, DOMER, 1997), o tratamento criogênico não só transforma a austenita retida em martensita, mas também altera a morfologia da martensita de tetragonal para octaedral. Então, após o tratamento criogênico grande quantidade de austenita retida é transformada em martensita e subsequentemente decomposta. Ao revenir esta martensita tratada criogenicamente, ocorre à precipitação de finos carbonetos e, devido a esta distribuição mais homogênea na martensita revenida, aumenta-se a resistência e tenacidade na matriz martensítica e, conseqüentemente, a resistência ao desgaste.

Há diversas formas e técnicas de fazer tratamento a frio nos materiais, uma vez que frio pode ser entendido como temperaturas menores que a temperatura ambiente. Os tratamentos dos materiais a frio podem ser classificados como: (ALBANO, 2013 *apud* BRYSON, 1999)

Tratamento Sub-zero – de alguns minutos a algumas horas em até -80°C por exposição ao gelo seco de CO_2 ;

Tratamento Criogênico – de alguns minutos a algumas horas em até -196°C por exposição rápida ao nitrogênio líquido (N_2L);

Tratamento Criogênico Profundo (DCT) – resfriamento lento, dezenas de horas em até -196°C por exposição lenta e controlada ao gás resfriado obtido da evaporação do N_2L e aquecimento lento e controlado.

O tratamento sub-zero é hoje o mais popular e conhecido dos tratamentos a frio, ele é utilizado na indústria para promover maior estabilidade dimensional e remover tensões residuais dos processos de laminação, extrusão, forja, austenitização, etc. É conhecida por complementar o revenimento e remover alterações dimensionais da têmpera. Esse tratamento também representa o de menor investimento inicial (ASHIUCHI, 2009). Porém não pode ser aplicado a todos os aços, pois a M_f é dependente da %C e de elementos de liga presentes.

O chamado Tratamento Criogênico Profundo (*Deep Cryogenic Treatment–DCT*) consiste em um resfriamento a uma baixa taxa, a partir da temperatura ambiente até a temperatura do nitrogênio líquido (-196°C). O ciclo de criogenia pode ser feito em atmosfera gasosa de nitrogênio ou usando a imersão direta no líquido. Normalmente, esse resfriamento é mantido durante 24 horas (podendo ser superior) e depois retorna à temperatura ambiente, também a taxas baixas. Isso evita mudanças bruscas de temperatura que possam provocar o aparecimento de trincas e tensões internas. É comum a combinação de criogenia com ciclos de revenimento, que podem ser simples ou múltiplos, obtendo-se diferentes resultados finais. (ALBANO, 2013 apud CARLSON 1969; ALBERT, 2009).

Em seus estudos, SILVA, 2012 apud COLLINS, DOMER, 1997 verificaram que o tratamento criogênico tem efeito principalmente na martensita, causando mudanças cristalográficas e microestruturais que resultam em precipitação e distribuição mais fina de carbonetos na microestrutura revenida, com subsequente aumento na tenacidade e resistência ao desgaste.

Para Yun, Xiaoping, Hongshen (1988), a transformação da austenita retida em martensita ocorre para a maioria dos aços a temperaturas de tratamento entre -110°C e -80°C . No entanto, a melhoria das propriedades mecânicas não pode ser atribuída somente à eliminação da austenita retida, uma vez que há uma melhora da propriedade com a contínua diminuição da temperatura. Isto pode ser explicado através da precipitação de carbonetos

ultrafinos conhecidos como carbonetos η a temperaturas muito baixas, próximas a -190°C , durante longos períodos de resfriamento.

Contudo, aplicação do tratamento em aços-ferramentas pode ser realizada antes ou após o revenimento; entretanto, há dúvidas sobre qual é o mais adequado e quantos ciclos são necessários para otimização na utilização do tratamento criogênico (SILVA, 2010 *apud* YUN, XIAOPING, HONGSHEN, 1988; ALEXANDRU et al., 1990).

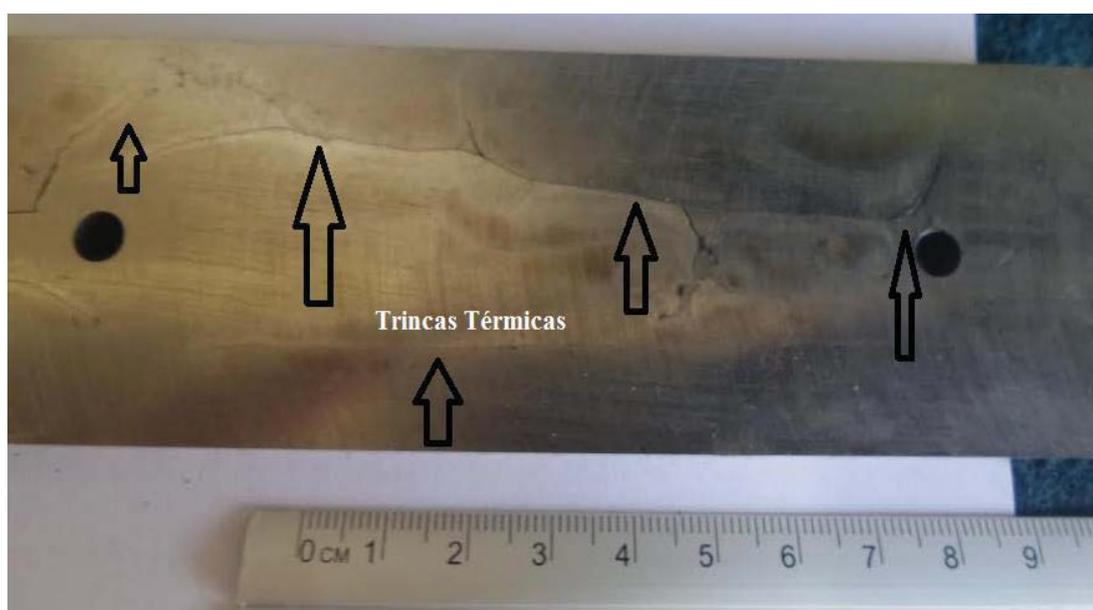
3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Caracterização da Rota de Tratamento Utilizada pela Empresa.

A empresa GERMAQ utiliza a rota B como rota base nos seus tratamentos para o Aço AISI D6, porém, ambos os tratamentos feitos em forno Mufla. O tratamento térmico de têmpera segue a sequência de três patamares de aquecimento, igualmente o seguido por este estudo, 1º rampa de pré-aquecimento até a temperatura de 600°C, 60 min; 2º rampa de pré-aquecimento até a temperatura de 730°C, 45min; 3º rampa de pré-aquecimento até a temperatura de 850°C, 45min; Austenitização de primeiro estágio a 940°C, 1h:30min; Austenitização final a 1050°C, 50 min, resfriamento em óleo específico KTALO 175 TR da CADIUM a temperatura ambiente. O Revenimento feito a 500°C por 4h, com resfriamento no próprio ambiente do forno.

Nas figuras 8 e 9 podem-se visualizar os problemas encontrados na rota desenvolvida pela empresa nos tratamentos térmicos realizados para o aço AISI D6 em aplicação para facção de corte de chapas metálicas de baixo carbono.

Figura 8– Trincas térmicas provenientes da rota realizada pela empresa para o Aço AISI D6 reveladas durante os processos de acabamento e afiação



Fonte: O Autor, (2017)

Alguns dos facões fabricados e tratados pela rota especificada pela empresa chegavam a fraturar fragilmente antes mesmo de entrar em uso nos equipamentos, outros revelavam as trincas nas fases de acabamento e afiação.

Figura 9 – Peças fraturadas fragilmente antes mesmo da aplicação no equipamento.



Fonte: O Autor, (2017)

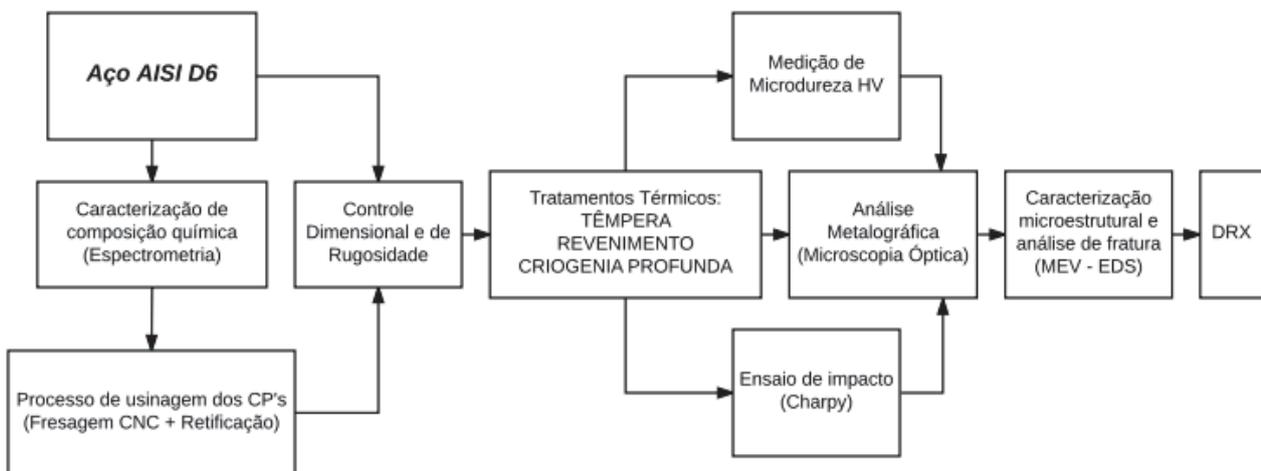
3.2 Rotas Experimentais

O material utilizado para este estudo é o aço para trabalho a frio AISI D6, fornecido no estado recozido (dureza 231 HV) pela Böhler à empresa GERMAQ. As amostras foram seccionadas em serra fita hidráulica e usinadas em Fresa CNC, ambos os processos com fluido de corte intermitente. A norma técnica referência foi a ASTM E-23 12C para confecção de corpos de prova de ensaio de impacto Charpy sem entalhe, indicado para materiais com altos teores de C e Cr, posteriormente as amostras foram retificadas e codificadas conforme figura 9. Os tratamentos térmicos de têmpera, revenimento e alívio de tensões foram realizados em forno a vácuo. Em sequência, as amostras foram tratadas por criogenia

profunda estabilizada a 180°C negativos, parte das amostras conforme o proposto neste estudo foi removido para estabilização a temperatura ambiente após 2h de encharque, a outra parte após 24h. Depois, o ensaio de impacto Charpy foi realizado a temperatura ambiente. As amostras para metalografia foram seccionadas transversalmente a fratura, e na extremidade do corpo de prova de impacto, para evitar a análise errônea da microestrutura que foi transformada mecanicamente no processo de impacto. A certificação de composição química foi realizada por Espectrometria, a caracterização microestrutural e análise morfológica feita por microscopia óptica, análises de resistência à penetração em microdureza HV, análise de fratura e composição de fases desenvolvida em MEV-EDS, e a quantificação da austenita retida em DRX.

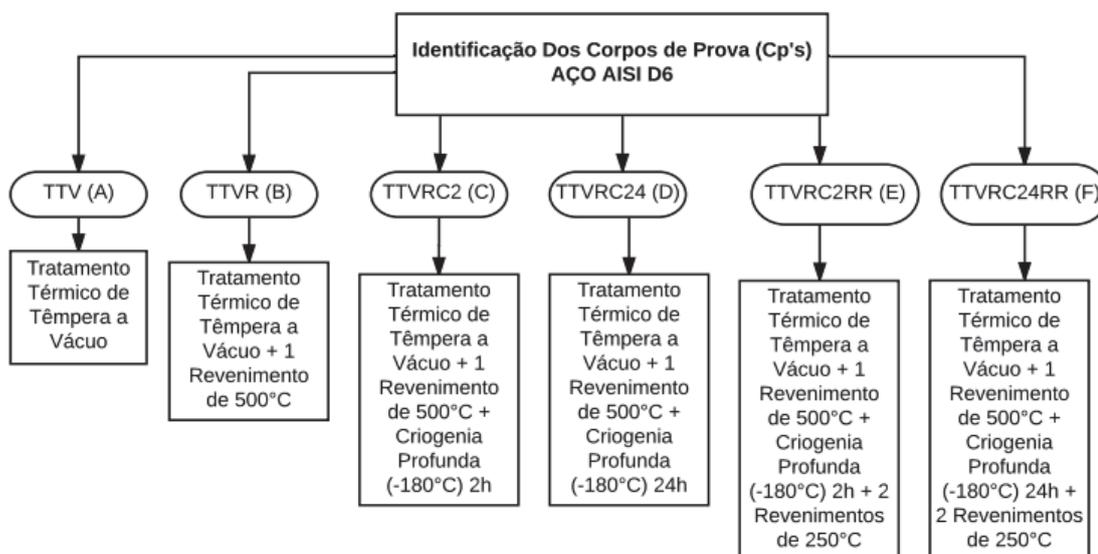
A figura 10 demonstra um fluxograma discriminando as etapas experimentais e os ensaios executados neste trabalho.

Figura 10- – Fluxograma das etapas experimentais e ensaios realizados



Fonte: O Autor, (2017)

Figura 11– Identificação das amostras em função das rotas de tratamentos realizados



Fonte: O Autor, (2017)

3.3 Composição Química

O material utilizado para este estudo é o aço para trabalho a frio AISI D6 com a seguinte composição: 2,1%C, 11,5%Cr, 0,7%W e 0,2%V, fornecido no estado recozido (dureza 231HV) pela Böhler e atestado por equipamento de espectrometria OXFORD – Foundry Master Xline, Software Was lab 3.

3.4 Têmpera, Revenimento e Alívio de Tensões a Vácuo

Diferentes processos de tratamento térmico são utilizados na prática industrial nos aços AISI D6, mas podem ser aplicados indiscriminadamente. A seleção dos processos não deve ser baseada apenas na resposta metalúrgica do aço, principalmente na questão temperabilidade, ou facilidade de endurecimento. Questões como integridade superficial e sensibilidade à distorção são de fundamental importância na seleção do processo de tratamento térmico.

A despeito das características de processo, variáveis fundamentais relacionadas à têmpera e ao revenimento afetam consideravelmente as propriedades metalúrgicas finais do aço AISI D6, principalmente no que se refere ao endurecimento, teor de austenita retida e

resistência à fratura. As principais variáveis consideradas são: temperatura de austenitização, temperatura de revenimento e os tempos dos processos.

Para garantir o controle das variáveis críticas, o tratamento térmico foi desenvolvido em um forno a vácuo SECO/WARVICK VP12 (Aquecimento máximo de 1350°C por resistência de grafite, variação de +/- 5°C, pressão positiva de 12 bar, vácuo máximo de 3×10^{-2} mbar, 600 kg de capacidade de carga, resfriamento por nitrogênio) da TECNOTÊMPERA, seguindo as seguintes especificações, que podem ser vistas na figura 13 em supervisório:

- 1° rampa de pré-aquecimento até a temperatura de 600°C, 60 min;
- 2° rampa de pré-aquecimento até a temperatura de 730°C, 45 min;
- 3° rampa de pré-aquecimento até a temperatura de 850°C, 45 min;
- Austenitização de primeiro estágio a 940°C, 1h:30min;
- Austenitização final a 1050°C, 50 min;
- Revenimento a 500°C, 4h;
- Estabilização à temperatura ambiente em forno.

Figura 12– Forno de tratamento térmico a vácuo SECO/WARVICK VP12 utilizado no experimental



Fonte: O autor, (2017)

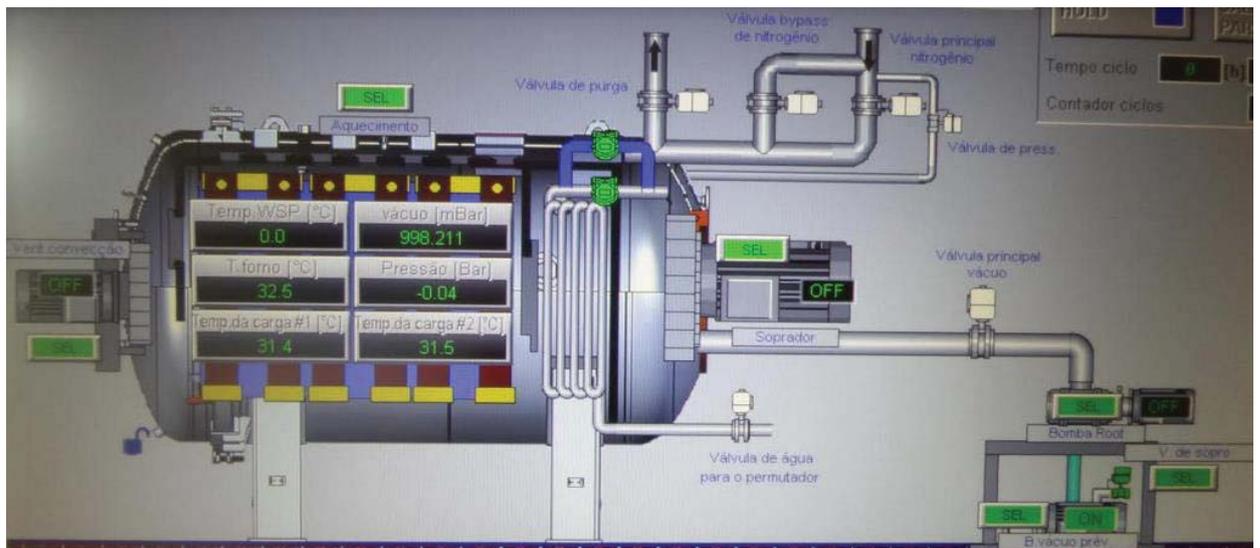
Figura 13– Supervisório de curvas de tratamento x curvas reais



Fonte: O autor, (2017)

As curvas de controle e análise de tratamento vistas em tela de sistema supervisório da figura 13, são as descritas como curvas de tratamento padrão (vermelha) *versus* tratamento real (amarela). As demais são as linhas de pressão positiva, pressão de vácuo e variabilidade térmica controlada, que também podem ser monitoradas por outra tela de supervisório como vista na figura 14.

Figura 14– Supervisório de sistema, pressões e temperaturas



Fonte: O autor, (2017)

3.5 Criogenia Profunda

Segundo a revista *Industrial Heating* (2017), o tratamento criogênico não é um processo amadurecido como o tratamento térmico convencional. Há evidências de que o tratamento térmico de metais tenha mais de 8.000 anos. As temperaturas criogênicas foram conseguidas em quantidades industriais há pouco mais de 100 anos. Por muito tempo, o pensamento geral era de que uma vez que algo estivesse congelado nada mudaria. Os esforços para traçar a história do Tratamento Criogênico Profundo (TCP), mostram que ele só começou a ser utilizado comercialmente no final da década de 1930. Devido a isto, o TCP é “novo” e não tem a mesma quantidade de pesquisa que o tratamento térmico em geral. Há mais e mais pesquisas sendo feitas atualmente e estamos vendo que as perguntas mudaram de “se o TCP funciona” para “porque ele funciona e quais os melhores parâmetros de processamento”.

No desenvolvimento deste estudo, as amostras foram imersas em nitrogênio líquido por 02 e 24 horas, a uma temperatura estabilizada à -180°C , e depois alocadas em caixa térmica para que retornassem suavemente à temperatura ambiente. Em todas estas etapas descritas, as amostras receberam exatamente o mesmo tratamento, de forma que o estudo de sua microestrutura pudesse ser comparado e discutido.

3.6 Tratamento Térmico de Revenimento Posterior a Criogenia.

Para o tratamento térmico de revenimento, feito em 2 estágios na temperatura de 250°C por 2h, com estabilização ao ar ambiente entre os dois tratamentos, e, posterior ao tratamento de criogenia profunda, foi utilizado um forno Mufla Modelo MLTT – 800 FORTELAB, que tem como elemento de aquecimento: Metal de liga tipo Kanthal “A1” em tubos de alumina com proteção de placas de cerâmica laterais; Sensor de Temperatura: Termopar tipo K; Isolamento Térmico: em fibra cerâmica pré-moldadas e pré-queimadas, com a soleira reforçada; Estrutura do Forno: totalmente em aço inoxidável com programador de temperatura digital micro processado com programação de rampas e set-point.

Figura 15– Forno Mufla Modelo MLTT – 800 FORTELAB



Fonte: <http://www.fortelab.com.br/fortelab/>

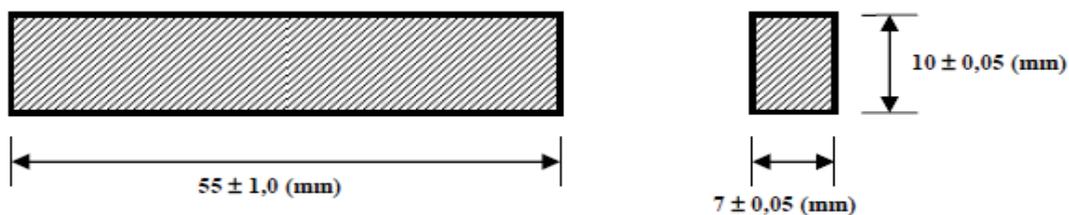
3.7 Ensaio de Impacto Charpy

O ensaio de impacto Charpy tem grande aceitação por conta da sua facilidade, simplicidade e efetividade na análise de energia absorvida pelo material submetido ao ensaio sob carregamento dinâmico. Em aplicações específicas, os corpos de prova apresentam um entalhe em “V”, podendo haver variações conforme Norma Técnica ASTM E23, como no caso de materiais com alta fração de partículas frágeis, como os aços ferramenta alto C, e alto Cr, para os quais se recomenda corpos de prova sem entalhe, devido aos baixos valores de energia absorvida por estes quando solicitados (JUNIOR, 2006).

Basicamente, o ensaio consiste em promover a queda de um pêndulo de uma altura conhecida sobre a peça que se quer ensaiar.

Os corpos de prova (CP's), foram confeccionados a partir de uma barra redonda de AISI D6 de ½”, posteriormente usinados e retificados em referência à norma (ASTM E23), como mostrado na figura 16.

Figura 16 – Dimensões do corpo de prova para ensaio de impacto Charpy sem entalhe



Fonte: JUNIOR, 2006 apud ASTM International, 2006; Industrial Heating, 2017

Para cada condição foram utilizados 6 corpos de prova e ensaiados em máquina universal de ensaio Charpy – Heckert, com leitura direta e capacidade de ensaio 300J.

3.8 Caracterização Metalográfica

Para análises metalográficas foram preparadas 1 amostra para cada condição proposta. As amostras foram cortadas em uma cortadora metalográfica Arotec-COR40, embutidas utilizando embutidora metalográfica Arotec PRE-40Mi com baquelite, lixadas em lixas de 320, 400, 600, 800 e 1200 *mesh* e polidas em lixadeira/politriz Arotec AROPOL-VV com discos de feltro usando abrasivos de alumina com granulometria de 1.0 e 0.3 μm . Depois foram limpas com acetona, com agitação por ultrassom, e atacadas com Nital 3% para revelação da microestrutura. A caracterização microestrutural foi feita em microscópio óptico ZEISS - AxioScope A.1, Software Axio Vision 4, trinocular com iluminação refletida de 100w para técnica de campo claro, objetivas epiplan de 2,5; 5, 10, 20, 50, 100x. Câmera científica colorida de alta sensibilidade com sensor CCD de resolução de 5.0 mega pixels e interface de comunicação firewire IEEE 1394A.

3.9 Microdureza Vickers (HV)

Os Cp's do aço AISI D6 sob as condições de processamentos experimentais propostas foram submetidos ao ensaio de microdureza Vickers (Carga de 0,3kg).

O ensaio de dureza Vickers (HV) consiste em se aplicar, sob uma carga preestabelecida, um penetrador piramidal sobre a superfície polida do material em estudo. A impressão, assim, tem o aspecto de uma pirâmide, e o valor de dureza é calculado a partir da média das duas diagonais de sua base, que forma um losango regular. Essas diagonais são medidas através de uma ocular presente na máquina de dureza. A magnitude da carga a ser aplicada no ensaio é função da dureza do material em estudo, gerando uma impressão regular, sem deformação e com tamanho adequado para medição. Obviamente, para um mesmo material, quanto maior o valor da carga maior será a impressão produzida. A seleção do valor de carga permite ainda a medição da dureza de fases discretas da microestrutura, que devem ser reveladas previamente através de polimento e ataque metalográfico. Neste caso, o valor da carga tem de ser pequeno (25 a 50g), ou até menos. A dureza assim medida representa um grande auxílio na identificação de fases ou dos mecanismos metalúrgicos que a geraram.

O objetivo do ensaio neste estudo foi verificar as possíveis mudanças nos valores de microdureza, e se estas foram significativas após os tratamentos térmicos realizados.

Foi submetida ao ensaio 1 amostra de cada condição, obtendo-se uma média com no mínimo 10 impressões de microdureza para cada amostra entre superfície, médio raio e núcleo. O equipamento utilizado foi um SCHIMADZU - HMV-G 20ST com configuração de 9 níveis de carga, penetrador piramidal de diamante 136°, lente objetiva 40x, lente ocular 10x.

3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura MEV - EDS

Para uma análise mais criteriosa e detalhada da microestrutura da liga submetida aos tratamentos propostos e caracterização da fratura por impacto Charpy, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Tescan - Vega LM3 com configurações de ampliação de 15 a 300 mil vezes, detecção de SE e BSE, bomba de auto vácuo, sonda EDS.

As imagens obtidas por meio dessa técnica permitem a observação das modificações ocorridas durante os tratamentos realizados, revelando a presença de fases que não são reveladas em aumentos menores. Neste trabalho esta técnica é de grande importância para identificar de forma qualitativa a quantitativa de austenita retida e a morfologia da martensita e dos microcarbonetos resultantes bem como a caracterização da fratura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados de microdureza HV, EDS, ensaio Charpy, análise em MO, MEV e DRX realizadas de acordo com os procedimentos experimentais descritos no Capítulo 3

4.1 Ensaio de Microdureza HV e EDS

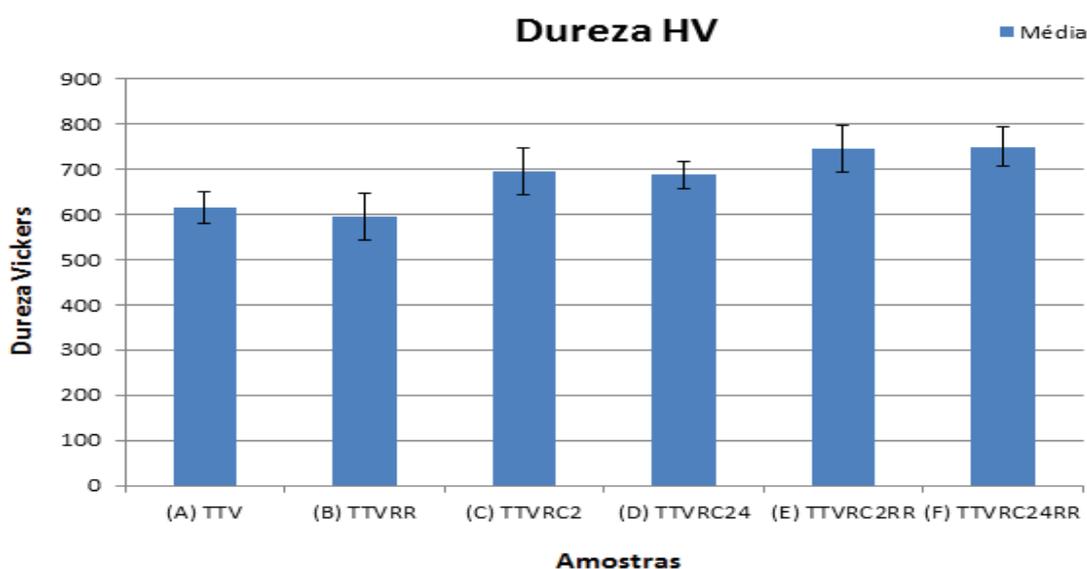
Os resultados de dureza HV estão representados na tabela 4 e mostrados graficamente na figura 17. Para cada CP identificado nas rotas (A até F) foram realizados 5 medições, sendo que os valores apresentados na tabela são as médias respectivas.

Tabela 4– Valores de dureza HV dos CP's de impacto Charpy na matriz.

Rotas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média	Desv.Pad
(A) TTV	637	603	605	645	608	574	554	673	643	605	614,7	35,47
(B) TTVR	617	534	618	627	681	628	615	546	530	542	593,8	51,71
(C) TTVRC2	741	788	651	645	710	704	627	647	736	690	693,9	51,78
(D) TTVRC24	697	683	640	681	712	664	700	673	670	753	687,3	30,78
(E) TTVRC2RR	690	729	788	699	856	696	720	737	796	743	745,4	52,98
(F) TTVRC24RR	716	773	812	701	741	724	783	742	694	815	750,1	43,72

Fonte: O Autor, (2017)

Figura 17 – Valores de dureza HV dos CP's de impacto Charpy tratados termicamente pelas 6 rotas propostas



Fonte: O Autor, (2017)

Analisando as durezas obtidas após a realização completa das rotas propostas no estudo pôde se verificar que os resultados estão dentro da faixa de dureza normalmente esperadas e utilizadas em aplicações específicas onde a propriedade de tenacidade e dureza são as mais exigidas como por exemplo, no objeto deste estudo, facão de alto rendimento para corte de chapas metálicas aplicados ao material aço AISI D6, que estão entre (650 a 850HV).

Diferenças significativas foram encontradas entre a rota já desenvolvida pela empresa (Rota B) e as rotas complementares (C, D, E e F), o que apresentam um importante papel na avaliação de uma mudança no ciclo de tratamentos térmicos já realizado pela empresa para este material.

As amostras da rota A apresentaram dureza média de 614 HV, aproximadamente 20 pontos acima da rota B, o que se mostra coerente com a literatura já que esta é a rota submetida somente ao tratamento térmico de revenimento a 500°C após o tratamento térmico de têmpera, e uma diminuição para esta comparação já era esperada.

Verifica-se também que as durezas HV das rotas C, D e E, F apresentaram-se significativamente diferentes se comparadas a rota B, atestando a contribuição do processo de criogenia profunda na otimização da aplicabilidade proposta. Também abordado pelo estudo de SARTORI, C.H., *et al* (2006) para aços ferramenta tratados criogenicamente, o aumento da dureza nas amostras tratadas criogenicamente pode ser explicado basicamente pela transformação da austenita retida em martensita e pela precipitação de carbonetos ultrafinos coerentes com a matriz.

Também se pôde avaliar, que as durezas obtidas na rota criogênica com maior duração de criogenia (rota F) foi a rota que maior dureza apresentou comparando-a com as demais rotas mesmo com dois revenimentos posteriores, e isto é fator avaliativo importante para a aplicabilidade em estudo do Aço AISI D6, também mostra coerência com a literatura e o estudo de SARTORI, C.H., *et al* (2006) que diz que para aços para trabalho a frio, quanto maior a temperatura de austenitização e de encharque em criogenia profunda, maior é a dureza final obtida, que ciclos de revenimento posteriores contribuem para o endurecimento secundário pela dissolução de carbono na matriz e formação de carbonetos ultrafinos são esperados, também a transformação percentual da austenita retida em martensita contribui para isso.

Alguns inconvenientes a alta temperatura de austenitização utilizados pela empresa (1050°C), acima do que recomenda os fabricantes que é de (950°C) para aços específicos para trabalho a frio com percentual alto de carbono e ligas, também puderam ser comprovados.

Teores altíssimos de AR foram formados na matriz, e devido a estabilização intensa dela ao alto índice de carbono encontrado no aço AISI D6 a transformação praticamente completa (índices esperados seriam menores a 5%) desta AR em martensita por criogenia profunda ficou comprometida. Esta AR aparece claramente nos valores de dureza feitos na matriz da rota A.

Também foram realizadas cinco identificações nos carbonetos presentes em cada um dos CP's tratados segundo as rotas propostas, a fim de analisar quais os tipos de carbonetos estão presentes na estrutura, e assim poder avaliar melhor as suas características e seus mecanismos de transformação. O resultado está representado na tabela 5 a seguir.

Tabela 5– Valores de dureza HV dos CP's de impacto Charpy nos carbonetos.

Rotas	1	2	3	4	5
(A) TTV	945	1293	990	1325	1100
(B) TTVR	1282	991	1002	1350	1200
(C) TTVRC2	1446	1681	1881	1569	1670
(D) TTVRC24	1612	1748	1548	1233	1333
(E) TTVRC2RR	1900	2215	1596	2395	1614
(F) TTVRC24RR	2335	1137	2170	2284	2103

Fonte: O Autor, (2017)

Os estudos de HONG, S. H., *et al* (2003) mostram que os aços ferramenta são produzidos a partir de um projeto de liga que contém elementos de transição, denominados formadores de carbonetos, como Cr, Mo, W, e V. Tais elementos visam promover uma grande fração volumétrica de carbonetos gerando alta dureza e elevada resistência ao desgaste. Por outro lado, a complexidade observada nestas microestruturas leva esta classe de aços a apresentar baixos valores de ductilidade e tenacidade, além de difícil usinabilidade. Durante o processo de solidificação, os aços ferramenta começar a apresentar carbonetos que continuam a se formar durante o processamento a quente do mesmo e posteriores tratamentos térmicos como austenitização, têmpera e revenido.

Kuo, (1956), Roberts, *et al* (1998) e Wilson, (1975) destacam que, no caso específico dos aços ferramenta para trabalho a frio alto C e alto Cr, a sequência de formação de carbonetos ricos em Cromo durante o revenido é dada por M3C, M7C3, M23C6 e para os carbonetos ricos em Molibdênio a sequência é M3C, M2C e M6C.

As etapas de revenido acima de 500°C propiciam a formação dos carbonetos secundários finamente dispersos na matriz como comprovado nesse trabalho e tratado por

Roberts, *et al.* (1998) em seu estudo. A tabela 5 indica através dos valores de microdureza HV carbonetos dos tipos M3C que tem como característica ser derivado da cementita, onde “M” pode representar Mn, Cr e menos frequente W, Mo e V; outro é o M23C6, também presente com alta incidência nos aços ferramenta com alto Cr, onde o Cr pode ser substituído por W ou Mo; os carbonetos do tipo M7C3 também estão presentes em aços ferramenta de alto Cr, porém estes são muito resistentes à dissolução em altas temperaturas; Já os carbonetos M6C também se mostraram presentes dispersos na matriz, onde “M” tipicamente é W ou Mo, e pode conter moderados teores de Cr e V.

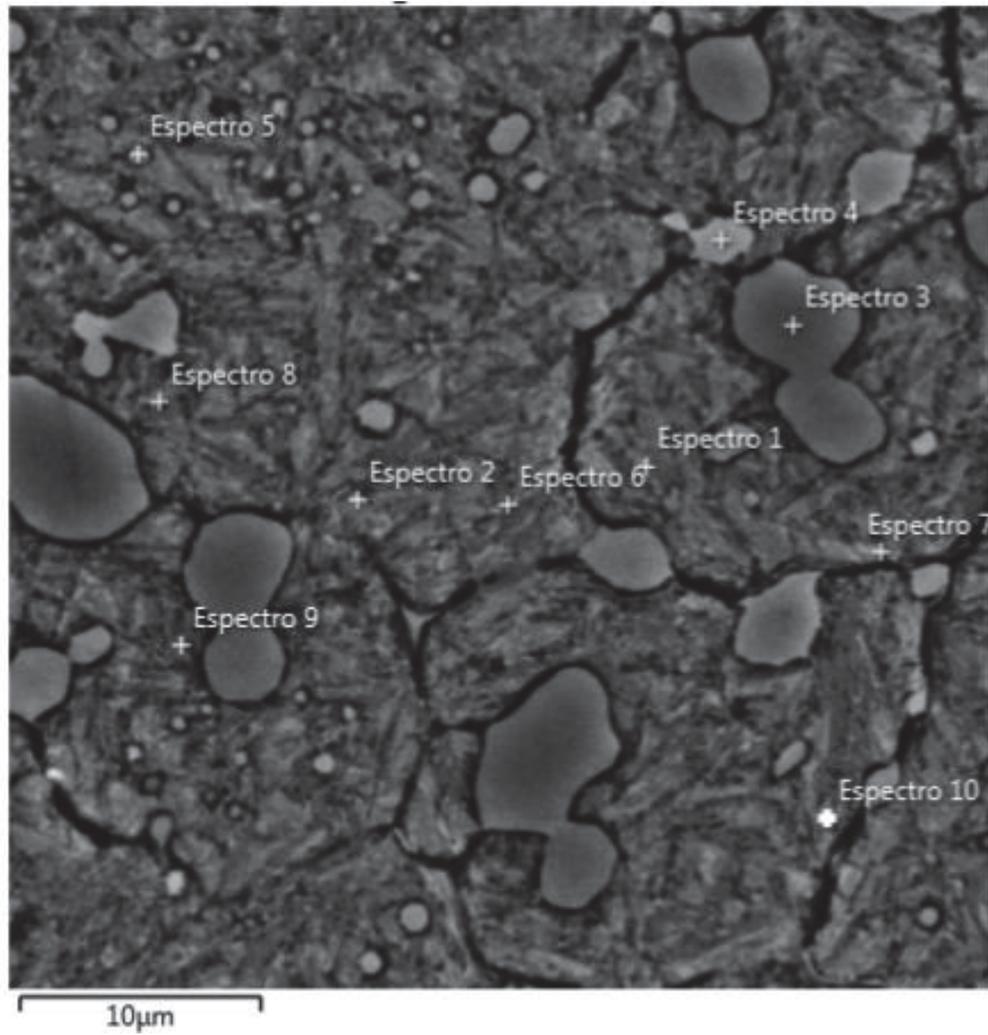
Nas rotas E e F, também foram encontrados carbonetos do tipo M2C, que segundo Kuo, k. (1956), Roberts, *et al* (1998) são carbonetos ricos em W ou Mo, típico de revenido, dissolvendo também consideráveis teores de Cr.

Essas características justificam a manutenção da dureza proveniente do tratamento térmico de têmpera e criogenia profunda com um aumento nos índices de resistência mecânica e tenacidade encontrada nas rotas estudadas.

Utilizando o MEV (elétrons retroespalhados) pôde se comprovar como mostram as figuras 21, 22, 23 e 24 à formação destas fases de carbonetos primários e secundários através da técnica de análise EDS.

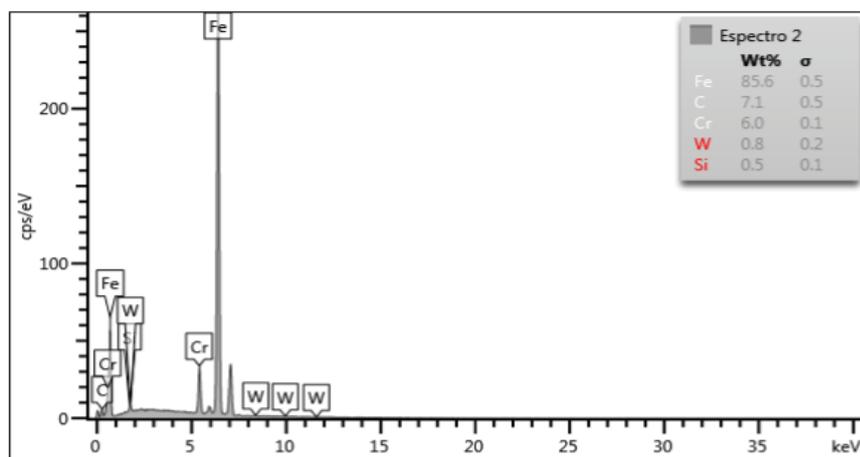
A figura 18 mostra exemplo do padrão de coleta de pontos em análise EDS obtidos do CP submetido à rota F.

Figura 18– Análise EDS e composição química dos carbonetos característicos



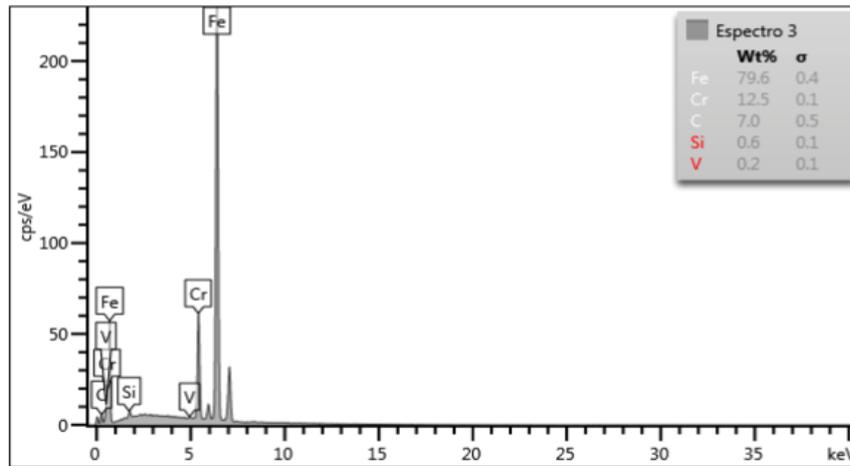
Fonte: O Autor, (2017)

Figura 19– Análise EDS e composição química dos carbonetos característicos ricos em Cr e W



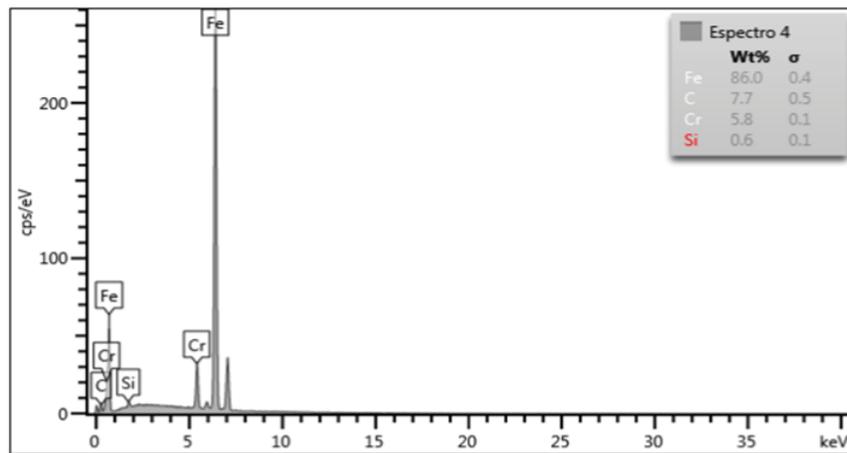
Fonte: O Autor, (2017)

Figura 20– Análise EDS e composição química dos carbonetos característicos ricos em Cr e V



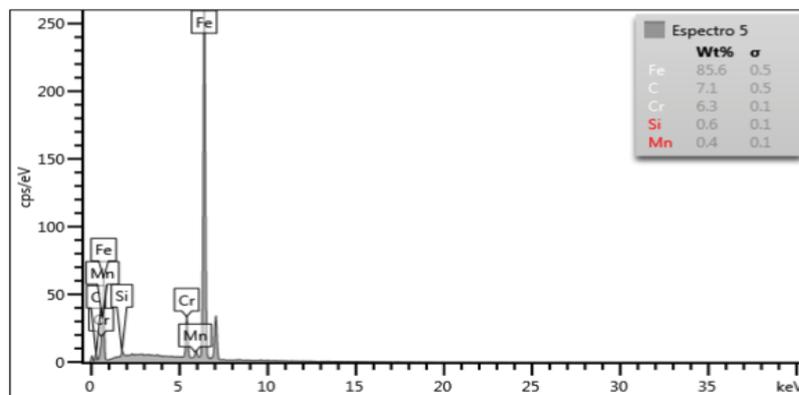
Fonte: O Autor, (2017)

Figura 21– Análise EDS e composição química dos carbonetos característicos ricos em Cr



Fonte: O Autor, (2017)

Figura 22 – Análise EDS e composição química dos carbonetos característicos ricos em Cr e Mn



Fonte: O Autor, (2017)

4.2 Ensaio de Impacto Charpy

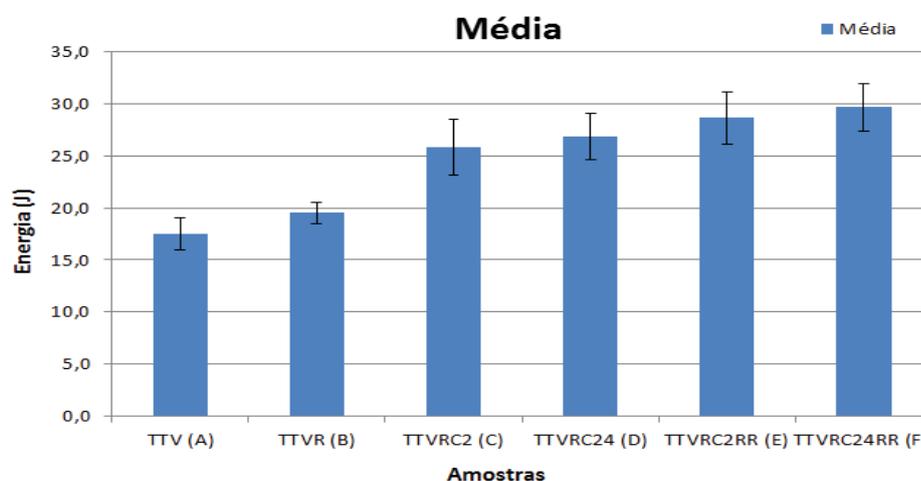
O ensaio de impacto com corpos de prova Charpy sem entalhe foi baseado na Norma Técnica ASTM E23, e conforme os estudos com resultados positivos de MENDANHA, A *et al* (2003) utilizando a técnica para o Aço AISI D2 e SARTORI, C.H., *et al* (2006) para o Aço M2.

Tabela 6– Valores de energia absorvida em Joules (J) para cada corpo de prova de impacto Charpy.

Rotas	1	2	3	4	5	6	Média	Desv. Padrão
TTV (A)	18	17	19	17	19	15	17,5	1,5
TTVR (B)	19	20	19	20	18	21	19,5	1,0
TTVRC2 (C)	27	26	26	23	23	30	25,8	2,6
TTVRC24 (D)	29	25	25	27	25	30	26,8	2,2
TTVRC2RR (E)	32	30	30	28	27	25	28,7	2,5
TTVRC24RR (F)	28	30	32	31	31	26	29,7	2,3

Fonte: O Autor, (2017)

Figura 23– Valores de energia absorvida em Joules (J) para cada corpo de prova de impacto Charpy tratados termicamente pelas rotas propostas



Fonte: O Autor, (2017)

Conforme a os valores de energia absorvida em Joules no ensaio de impacto Charpy mostrados na tabela 6 e na figura 23 podemos analisar que:

Ao compararmos os resultados da rota B, que é a rota utilizada pela empresa, com as rotas C, D, E e F sugeridas, percebemos que há influência positiva e significativa quanto ao aumento de tenacidade nos CP's criogenizados, e que a variável diferencial das rotas E e F que é o duplo revenimento posterior criogenia se mostrou a melhor opção quando se busca a tenacidade máxima ao impacto mantendo índices ótimos de dureza, pois justamente estas

solicitações são as mais influenciáveis para aplicação em fação de alto rendimento para cortes de chapas metálicas. Entre as rotas A e B, que são as rotas sem o tratamento criogênico verificou-se que, mesmo com um aumento médio de 5 Joules para a rota B, fica muito aquém da necessidade para essa aplicabilidade, pois altos índices de austenita retida estão concentrados na matriz, o que pode transformar-se em martensita em trabalho mecânico promovendo instabilidade dimensional e concentração de tensão excessiva. Estes valores baixos de energia absorvida para estas rotas podem ser explicados pela maior dissolução de carbono na matriz decorrente a alta temperatura de austenitização a qual os CP's foram submetidos, com isso aumentando também o tamanho do grão, fatores estes que contribuem negativamente para a tenacidade do material.

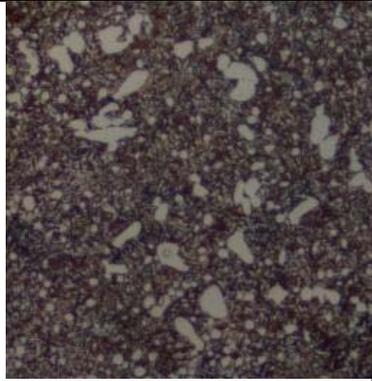
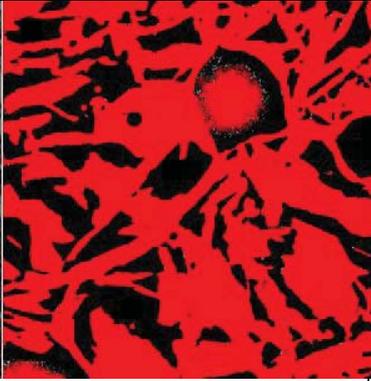
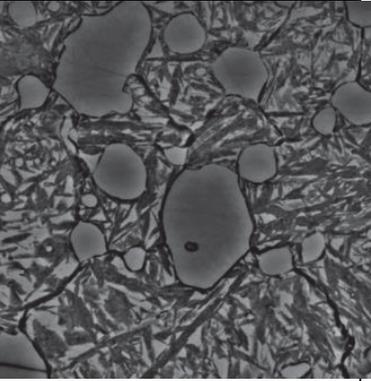
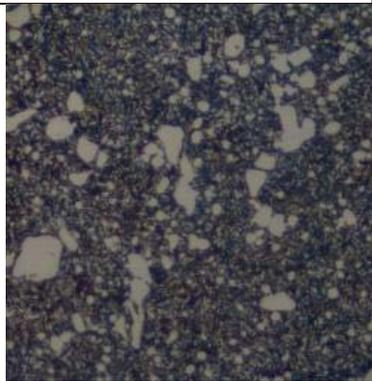
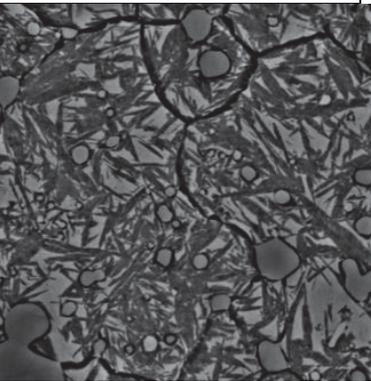
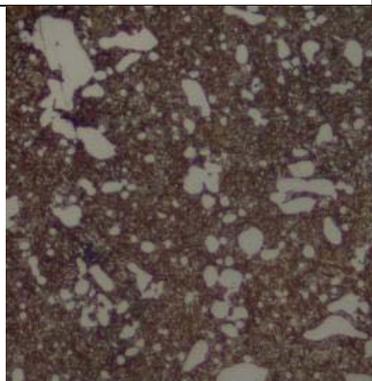
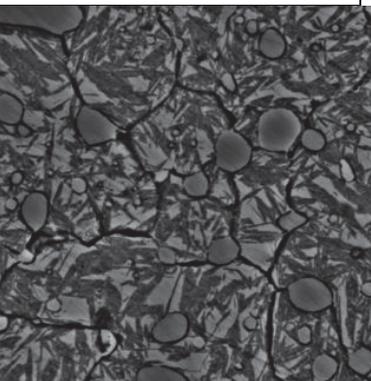
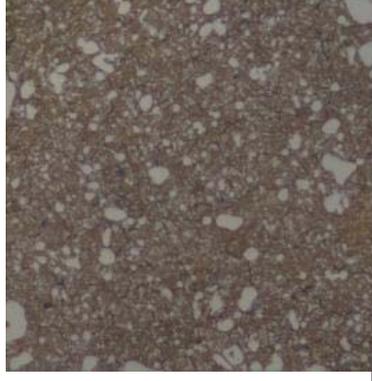
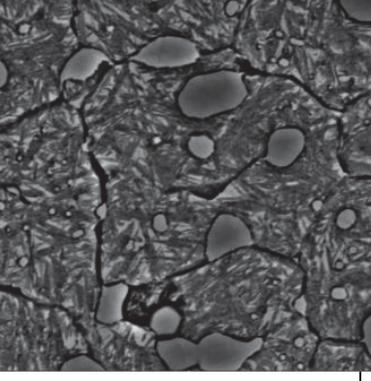
Como mencionado por Collins; Domer (1997) no seu estudo em cima do aço D2 e por SARTORI, C.H., et al (2006) na introdução teórica do seu estudo em Aço M2 o processo criogênico funciona basicamente em duas etapas: transformação da austenita retida em martensita (primeira etapa) e condicionamento da martensita e precipitação de carbonetos ultrafinos (segunda etapa). Caso um componente apresente inicialmente alta quantidade de austenita retida devido a utilização de elevada temperatura de austenitização, então a transformação no primeiro estágio vai aumentar a dureza, mas não necessariamente a tenacidade. Caso um componente apresente inicialmente baixa quantidade de austenita retida, então na segunda etapa do processo criogênico a tenacidade vai aumentar sem que haja substancial variação de dureza. Isso evidencia que a criogenia atua no condicionamento da martensita obtida pelo processo de têmpera e não na martensita formada pela transformação da AR.

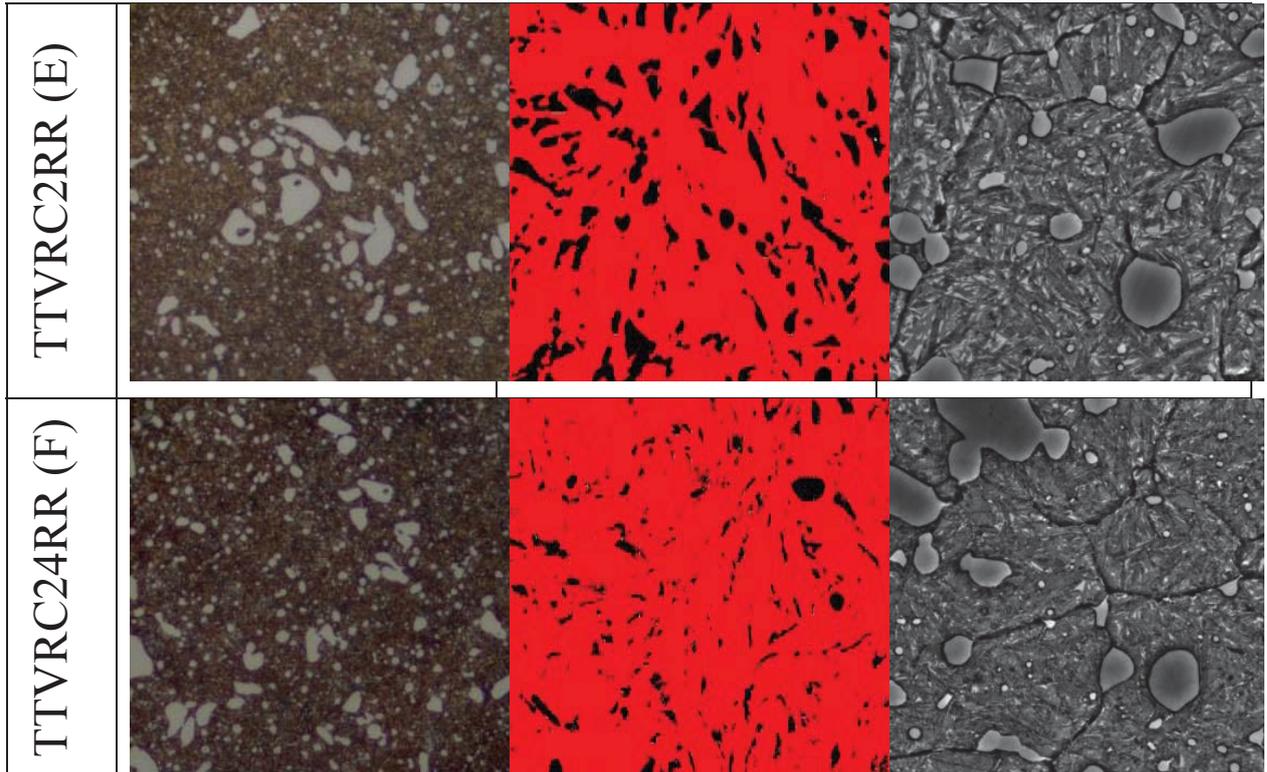
Ao avaliar este contexto juntamente aos resultados obtidos, ficou evidenciado o aumento da tenacidade, porém não o suficiente para as condições em que o Aço AISI D6 será submetido, e que temperaturas de austenitização ligeiramente menores a praticada pela empresa no momento juntamente ao processo de criogenia profunda potencializará os ganhos em tenacidade sem perda de dureza.

4.3 Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os exames metalográficos via microscopia óptica estão ilustradas na figura 24, rotas A, B, C, D, E e F. A análise apresenta uma microestrutura martensítica, carbonetos primários de Cr e secundários ricos em Mo e W na coloração branca e geometria melhor definida, também frações de AR também branca, porém, em forma de rede difundida na matriz.

Figura 24– Microestruturas comparativas entre as rotas A, B, C, D, E e F através das técnicas de microscopia óptica convencional x microscopia óptica binarizada por técnica *threshold* e microscopia eletrônica de varredura (MEV) – pré ataque em Nital 3% + Metabissulfito de Sódio 10%

Rota	Microscopia Óptica (10 μ m)	Microscopia Óptica Técnica de <i>Threshold</i> (5 μ m)	MEV (20000x)
TTV (A)			
TTVR (B)			
TTVRC2 (C)			
TTVRC24 (D)			



Fonte: O Autor, (2017)

Pôde-se analisar claramente nas imagens que houve formação excessiva de AR na matriz do Aço AISID6 a partir da rota A. Isso se deve possivelmente a alta temperatura de austenitização a que foram submetidas às rotas de estudo, (1050°C) e que houve também a dissolução desta AR na matriz em função da criogenia. Conforme os estudos de ROBERTS, *et al* (1998) e VALES, Sandra (2011), índices recomendados de AR para aços de trabalho a frio estão abaixo de 5% pós tratamento criogênico, o que não foi possível neste estudo nas rotas e condições propostas, muito provavelmente porque aços alto C e alta liga submetidos a temperaturas altas de austenitização favorecem o crescimento do grão, solubilização excessiva e estável do carbono na matriz com isso formação de índices altíssimos de AR, o que para aços designados para trabalho a frio é muito ruim, pois esta AR pode transformar-se em martensita em trabalho mecânico provocando tensões internas intensas, o que também é comentado em seu trabalho por SARTORI, C.H., *et al.* (2006).

Utilizou-se inicialmente a técnica de binarização *threshold* do software imageJ para quantificar os índices de austenita retida formadas a partir do tratamento das rotas A até F a fim de comparar e avaliar a formação percentual e sua dissolução na matriz pós tratamentos propostos. Para melhorar a confiabilidade da técnica de binarização foram realizados dois ataques químicos, Nital 3% e Metabissulfito de Sódio 10% para tentar ao máximo destacar e

diferenciar os carbonetos da AR, porém ainda pode-se perceber tonalidades muito próximas ao que foi considerado carboneto e AR, por conta disso a técnica de DRX mostrou-se o melhor caminho para uma maior assertividade comparativa e de maior exatidão.

Carbonetos primários mais bem dissolvidos na matriz devido a maior difusão a temperaturas altas de austenitização puderam ser observados mais claramente nas rotas E e F como no estudo de AMÉRICO, Éderson P. (2007) para o Aço Thyrodur, similar ao AISI D6, também pôde-se perceber carbonetos secundários dispostos principalmente nos contornos de grão, precipitados provenientes principalmente do duplo revenimento pós criogenia profunda.

4.4 Quantificação da Austenita Retida DRX

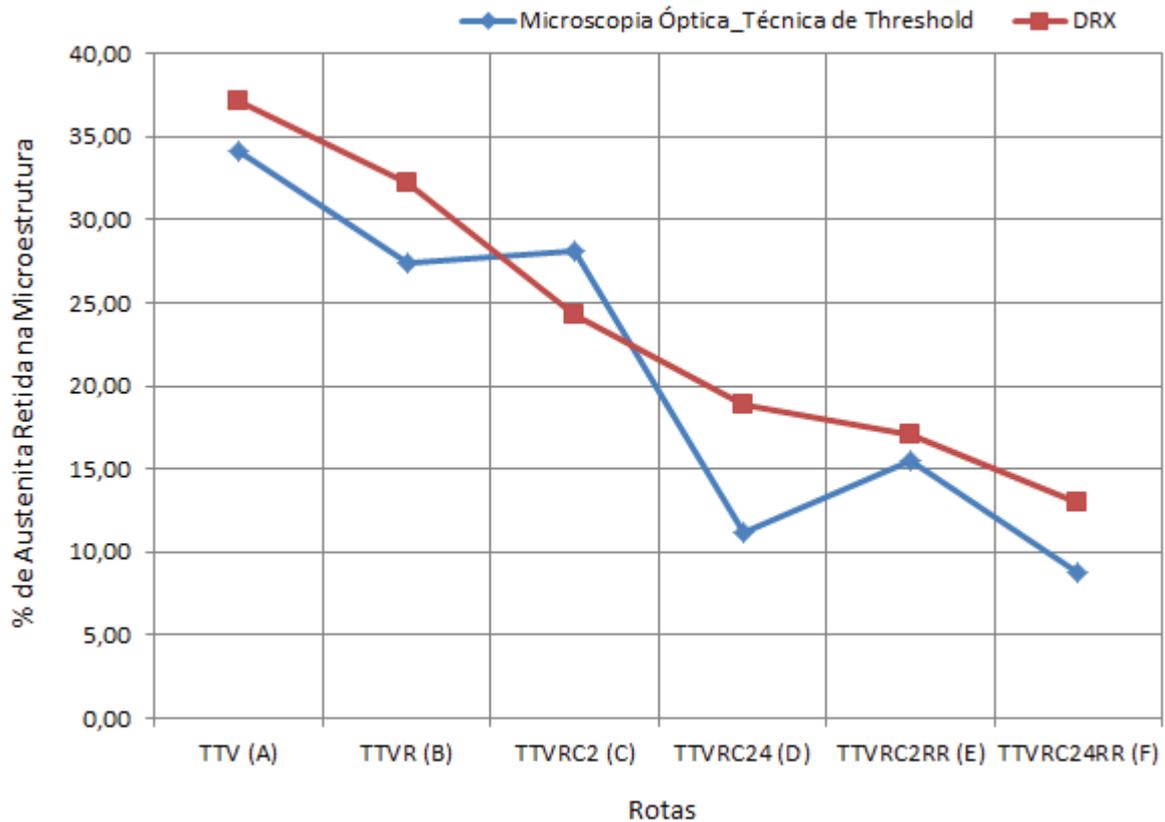
Os índices de AR encontrados nas rotas propostas neste estudo se mostraram de acordo com a literatura. Quanto maior a temperatura de austenitização, maior a quantidade de AR presente no aço e isso pôde ser constatado nas rotas A e B, que são as amostras somente temperadas, e por conta da alta solubilização de carbono nessa temperatura superior a AR torna-se mais estável, dificultando a completa transformação em martensita por criogenia, como pode se visualizar na figura 25 e na tabela 7.

Tabela 7– Índices comparativos por microscopia óptica - técnica de threshold x DRX para Austenita Retida na microestrutura do Aço AISI D6 pós rotas de tratamentos.

(%) de Austenita Retida na Microestrutura											
Microscopia Óptica_Técnica de <i>Threshold</i>						DRX					
34,13	27,41	28,08	11,18	15,55	8,71	37,1	32,2	23,3	18,85	17,05	12,95
TTV (A)	TTVR (B)	TTVRC2 (C)	TTVRC24 (D)	TTVRC2RR (E)	TTVRC24RR (F)	TTV (A)	TTVR (B)	TTVRC2 (C)	TTVRC24 (D)	TTVRC2RR (E)	TTVRC24RR (F)

Fonte: O Autor, (2017)

Figura 25 – Índices comparativos por microscopia óptica - técnica de threshold x DRX



Fonte: O Autor, (2017)

Para as rotas E e F, verificou-se um teor de AR de 17,05% e 12,95% respectivamente pós criogenia de 24 horas e ciclo duplo de revenimento a 250°C, enquanto que as rotas C e D que são as rotas que foram criogenizadas por 2h com ciclo duplo de revenimento a 250°C apresentaram 23,30% e 18,85% nesta ordem. Diferentemente do estudo de Sartori, (2006), et al. para o aço rápido M2 em que o tempo de encharque em criogenia profunda com os mesmos ciclos de revenimento posteriores não se mostraram significativamente diferentes, para este estudo, este índice se mostrou com maior discrepância, para as rotas E e F a diferença chegou a 4,1% , oque para o efeito em trabalho desta AR nas condições de aplicação referenciadas pode ser de suma importância.

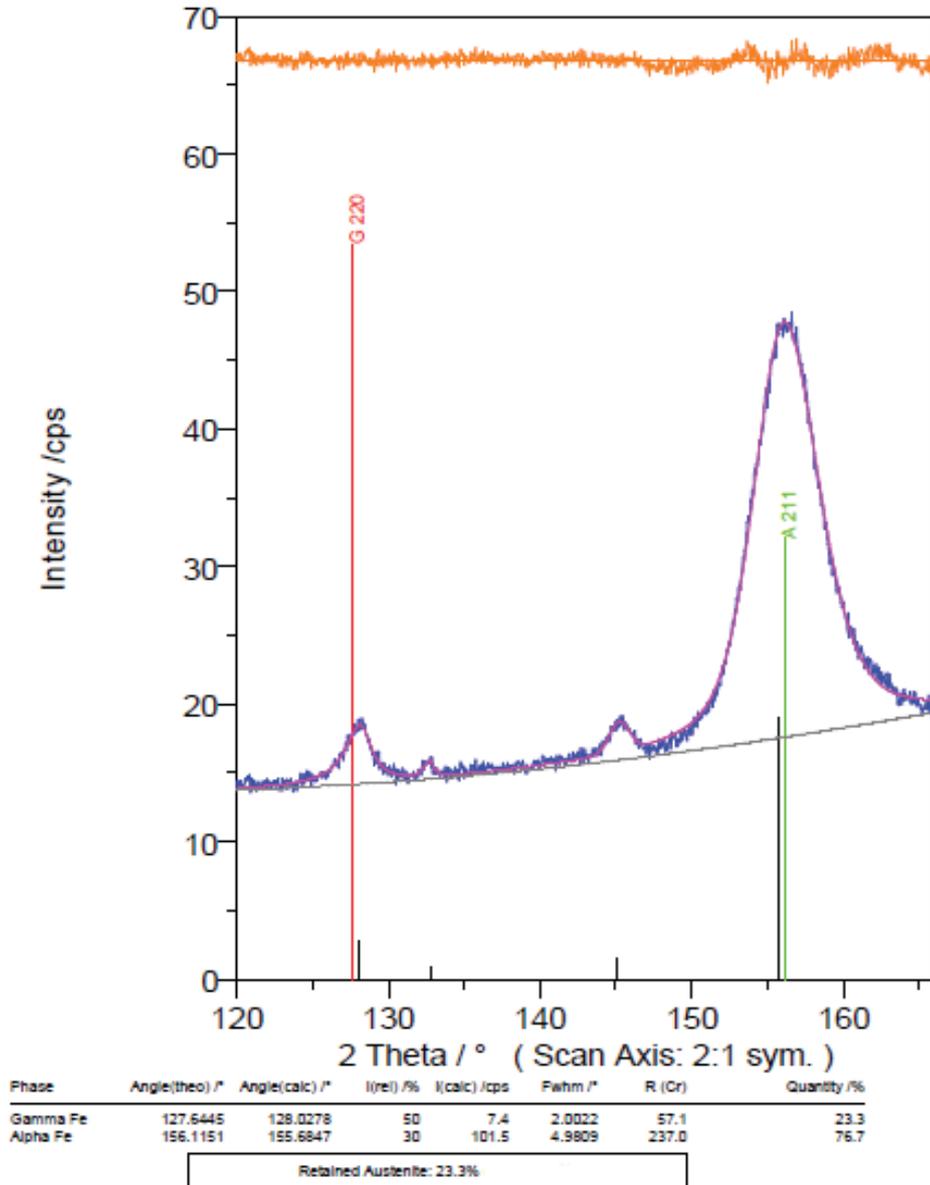
Também se pôde perceber ao avaliar estes valores, de que as rotas C e D, que não foram submetidas ao ciclo duplo de revenimento posterior a criogenia também mostraram-se significativamente diferentes e se comparadas as rotas E e F vão de encontro aos estudos de Collins.; Domer. (1997), Américo, (2007) e Sartori, et al.(2006) em que ciclos de revenimento posteriores a criogenia, seja ela a qualquer tempo de encharque favorece ainda mais a manutenção da dureza, e em alguns casos até um leve acréscimo, pela maior difusão dos

carbonetos primários na matriz, a precipitação de carbonetos secundários e a solubilização superior do carbono.

Os valores de AR pela a técnica de *threshold* em microscopia óptica inicialmente mostraram-se pouco confiáveis, pois os tons revelados pelo ataque químico eram muito próximos para os carbonetos, precipitados e AR, dificultando o trabalho de binarização e quantificação das fases, portanto buscou-se outra técnica para fim comparativo e de maior assertividade, o DRX. Porém, também para esta técnica, foram encontradas variáveis instáveis que também nos deram incertezas que podem chegar a 10%, mas que, mesmo assim mostra-se muito mais confiável.

Cada uma das fases encontradas, seja ferrita, austenita ou martensita apresenta normalmente 3 picos característicos no ensaio de DRX, e para a quantificação delas foi utilizando o módulo de AR disponível no próprio *software* do difratômetro. O módulo de AR, em princípio, é uma simplificação do método de Rietveld, por este módulo, o cálculo de AR só funciona quando você tem apenas duas fases, o que ocorre para a maior parte dos aços, porém não totalmente para o aço AISI D6. Observando os difratogramas de base, temos mais que 6 picos, e os carbonetos de cromo possuem picos de difração em ângulos que sobrepõem os picos de austenita, impossibilitando a aplicação plena deste módulo. Contudo, foi aplicado esse método nos picos de maior ângulo 2θ usando apenas 1 pico para cada fase, pois estes picos não estão sobrepostos com picos de alguma terceira fase como pode ser observado na figura 26.

Figura 26– Difratoograma do CP tratado segundo a rota C, seleção do pico em 2theta para quantificação de AR segundo o módulo de Rietveld do próprio software do equipamento



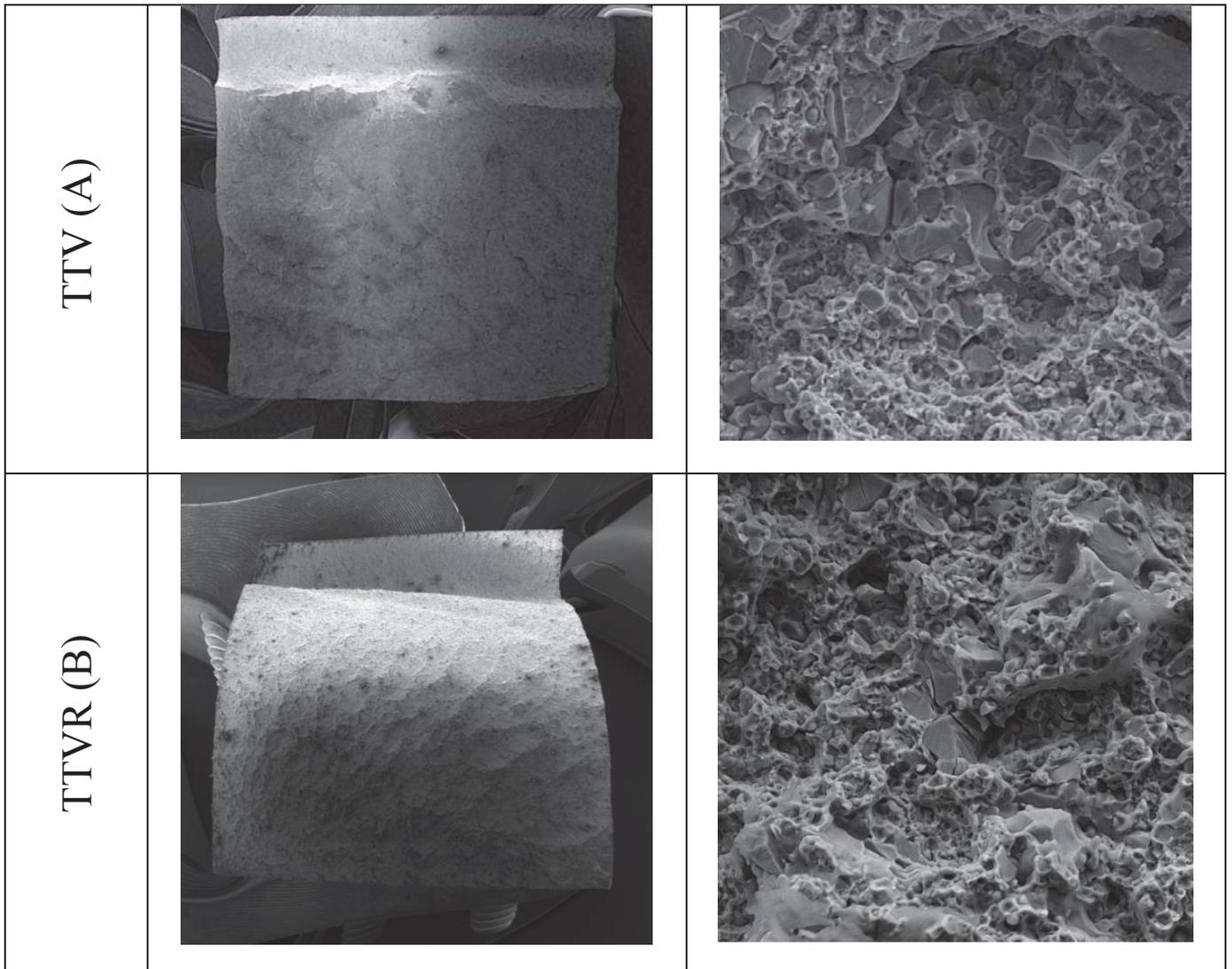
Fonte: O Autor, (2017)

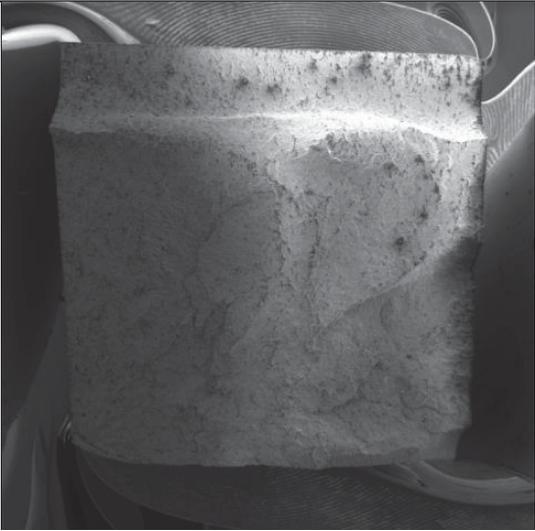
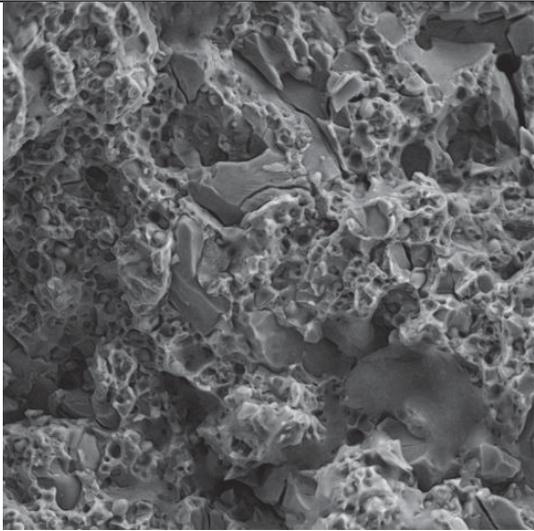
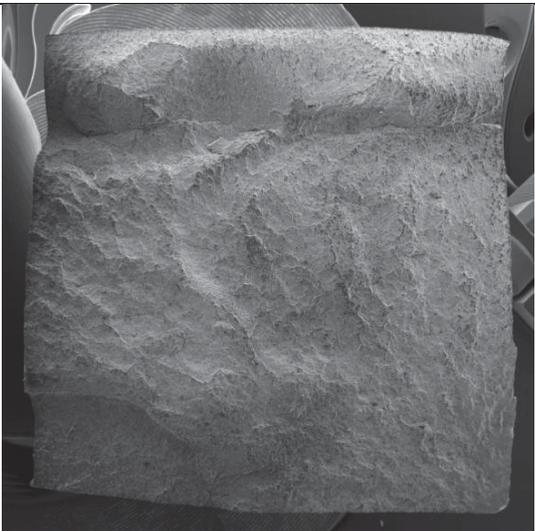
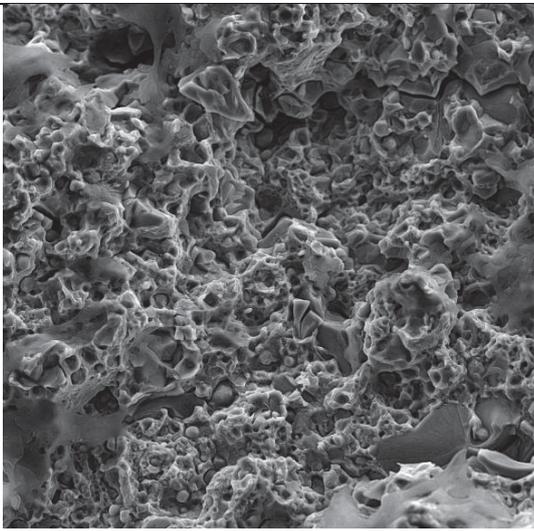
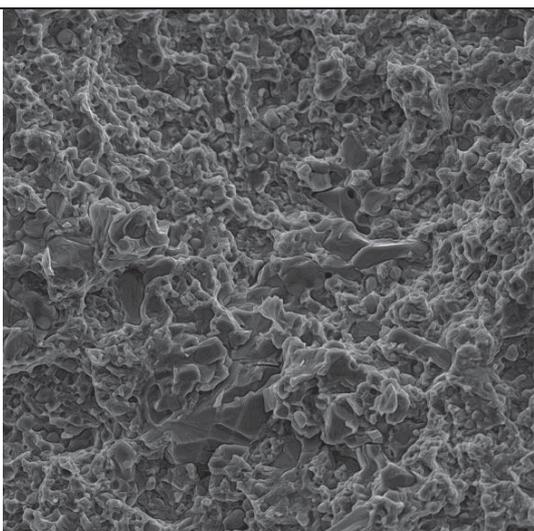
4.5 Fractografia

A figura 27 mostra a face dos CP's submetidos ao ensaio de impacto Charpy nas diversas rotas propostas, todas as amostras indicam um comportamento de fratura frágil. As amostras das rotas A e B apresentam mecanismo do tipo quasi clivagem e formação discreta de microcavidades (*dimples*). Isso se deve a concentração considerável de austenita retida na matriz, fato este, que foi facilitado pela alta temperatura de austenitização que a empresa estava submetendo o material em estudo, acima da recomendada pelos fabricantes, o que

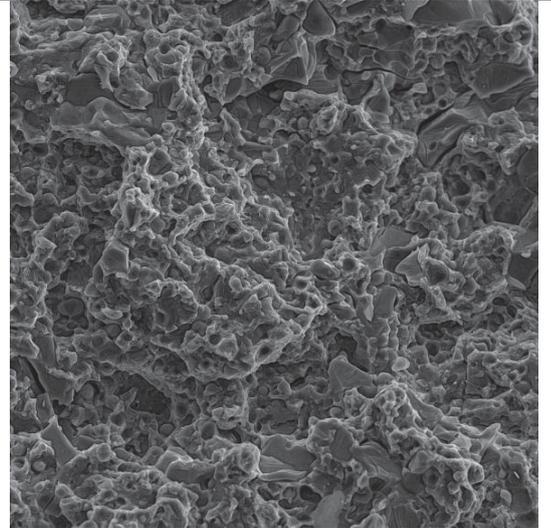
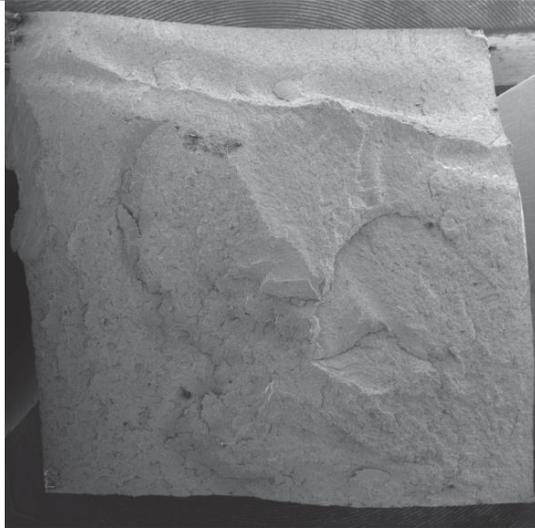
fragiliza o material submetido ao esforço mecânico como mostra os estudos de Brooks, (1992) e Krauss, (1990) que durante a austenitização a austenita se enriquece em C e elementos de liga (provenientes da dissolução de carbonetos) dificultando a transformação completa martensítica.

Figura 27 – Análises fractográficas das amostras submetidas ao impacto Charpy austenitizadas a 1050°C e tratadas pelas rotas propostas – MEV elétrons secundários – 5000X



<p>TTVRC2 (C)</p>		
<p>TTVRC24 (D)</p>		
<p>TTVRC2RR (E)</p>		

TTVRC24RR (F)



Fonte: O Autor, (2017)

Nas rotas C, D, E e F verifica-se uma separação na interface matriz\carbonetos do tipo transgranular e através de clivagem de carbonetos. As microcavidades “fratura dúctil”, nas amostras que foram submetidas a criogenia ilustram uma fratura com certa deformação plástica evidenciando uma maior tenacidade, isso proveniente da dissolução da austenita retida na matriz pelo processo de criogenia profunda e a transformação secundária de carbonetos de liga.

CONCLUSÕES

Com os ensaios realizados, observou-se que a temperatura de austenitização desempenha papel fundamental na criogenia, revelando que o tratamento criogênico atua no condicionamento da martensita formada na têmpera (martensita primária) e não na martensita formada a partir da transformação da AR. Em austenitização a temperaturas mais baixas, observou-se uma maior quantidade de martensita “primária” que é condicionada durante a criogenia, isso vai de encontro aos estudos de Collins; Domer (1997) e Huang, et al (2003) e constatado neste estudo, pois o tratamento que melhor apresentou resultados é o da rota F, rota submetida ao tratamento térmico de têmpera, revenimento a 500°C durante 4h, criogenia com tempo de encharque de 24h com dois revenimentos posteriores de 250°C por 2h, porém, valores estes levemente superiores ao da rota E, rota diferenciada da rota F somente pelo tempo de encharque em criogenia, no caso 2h, mostrando que o tempo de encharque a criogenia profunda tem pouca influência nas propriedades chave para a aplicação proposta, diferentemente da temperatura de austenitização, visto que a temperatura de austenitização proposta foi de aproximadamente 70°C acima da faixa recomendada pouca martensita condicionada no primeiro estágio foi desenvolvida, muito por conta da solubilização excessiva de carbono na matriz e a estabilização da AR.

Através das rotas propostas comparativas ao tratamento já realizado pela empresa GERMAQ obtiveram-se valores superiores em dureza e tenacidade a fratura, indicando um melhor resposta do material submetido aos esforços mecânicos específicos da aplicação.

Os índices de AR encontrados posteriormente as rotas propostas ainda estão acima das recomendações para a aplicação, que são inferiores a 5%.

As rotas que passaram por duplo revenimento posterior a criogenia, independentemente do tempo de encharque, se mostraram ligeiramente melhores para a aplicação em facão de alto desempenho para corte de chapas metálicas a frio, visto isso na microestrutura uma maior dissolução de carbonetos primários e formação dos carbonetos secundários.

A rota anteriormente utilizada pela empresa, rota B, por conta da alta temperatura de austenitização utilizada, produz índices altíssimos de AR, o que é muito ruim para aplicação proposta, visto que esta AR irá transformar-se em martensita em trabalho mecânico gerando tensões internas agudas e micro trincas, levando a fratura.

As trincas visualizadas das peças antes mesmo da aplicação específica na máquina pode ser explicado pelo choque térmico não ténue provocado no resfriamento das peças pós têmpera, pois para este material os fabricantes recomendam resfriamento em óleo de têmpera pré-aquecido a 70°C, o que não estava sendo realizado pela empresa.

As fraturas notabilizadas nas amostras de impacto Charpy tratadas por criogenia mostraram características menos frágeis que as rotas convencionalmente tratadas. Justificado pela maior presença de microcavidades semelhantes a “*dimples*” nas amostras submetidas a criogenia profunda.

Os resultados das rotas C, D, E e F nos ensaios de impacto mostram que o processo criogênico produz microestrutura ideal para aplicações onde existe velocidades altas de aplicação de carga, como facões de alto rendimento para corte de chapas metálicas de baixo carbono.

REFERÊNCIAS

- ALBANO, F. B. L. **Influência de tratamento criogênico nas propriedades termomecânicas de ligas NiTi**. In: Relatório parcial de graduação – UNB, 2013.
- ALBERT, M. **Cutting tools in the deep freeze**. Modern Maching Sho, 64(8): p54-61. Amortecimento: classificação e métodos de determinação. In: Informativo Técnico Científico ITC-ME/ATCP. ATCP Engenharia Física, 1992.
- ALEXANDER, et al. **Estudo da influência da criogenia na resistência ao desgaste abrasivo do aço ASTM 743 tipo CA6NM**, UNICAMP, 2009.
- ALEXANDRU, I. et al. Influence de Traitements Thermiques à Basse Température Sur La Durée de Vie des Aciers à Outils à Coupe Reapide Très. Mémoires et Etudes scientifiques **Revue de Metallurgie**, June, 1990.
- AMERICAN SOCIETY FOS METALS – **Metals Handbook**. V. 7. ed., 1983.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method and definitions for mechanical testing os steel products**. Mar. 10, 1997. (ASTM A 370 – 97^a). In: ANNUAL Book of ASTM Standards. Section 1: Steel – Structural, Reinforcing, Pressure Vessel, Railway. V. 01.04. 1997.
- AMÉRICO, Éderson P. Estudo de caso: Tratamento de punções do furo da chapa lateral de silos para armazenagem de grãos – Industrial Pagé, UFSC, 2007
- ASHIUCHI, Edgar S. **Influência do tratamento criogênico na fadiga sob condições de fretting no AL 7050-T7451**. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2009.
- ASM INTERNATIONAL – **Surface Engineering for corrosion and Wear resistance**. ASM international. 2001.
- AVNER, S. H. **Introduction to Physical Metallurgy**. 2° ed., McGraw-Hill, 1974.
- BOHLER. **Cold Work Tool Steel: K107**. Disponível em: <<http://www.bohler-edelstahl.com/files/K107DE.pdf>> Acesso: 13 Mar. 2017
- BROOKS, C. R. **Principle of Austenitizations os Steels**. England: Elsevier Science Publishers, 1992.
- BRYSON, W., E. “**Cryogenics**”, ed. Hansen Gardner Publications. 1999.
- CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7a ed. Utah: John Wiley & Sons, 2008.

CARLSON, Earl A. (1969). “**Heat Treating. Cold Treating and cryogenic treatment of steel**”. Asm Metal Handbook, Lindberg ed. Heat Treating Company, Vol.4, Ninth Edition. Ed.Lyman Taylor, Metals, USA.

CHIAVERINI, Vicente. - **Aços e ferros fundidos: Características gerais, tratamentostérmicos, principais tipos**. Associação Brasileira de Metais, 6aed, São Paulo. 1990.

COLLINS, D.; DOMER J. **Deep cryogenic treatment of a D2 cold-work tool steel**. Heat Treatment of Metals, v. 3, p. 71-74, 1997.

COSTA E SILVA, A.L.; MEI, P.R., (1998). **Aços e Ligas Especiais**. 2. Ed

DURAND-CHARRE, M. **Microstructure of steels and cast irons**. Berlin: Springer, 2004.

EBNER, R.; et al. **Methods of property oriented tool steel design**. In: 5ª INTERNATIONAL CONFERENCE ON TOOLING, Sept. 29 – Oct. 01, 1999, Leoben. Proceedings, Leoben, 1999. P. 03-24.

ENTWISLE, A. R. **The Kinetics of martensite formation in steel**. Metallurgical and Materials Transactions A, Russel Township, Sep.1971. v. 2, n. 9, p. 2395-2407.

ESSADIQI, E. **Tool Steels**. Taylor & Francis Group LLC. 2006.

FERRARESI, D. **Fundamentos da usinagem dos metais**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1970. 754 p.,

GOBBI, S. J.; **Influência do tratamento criogênico na resistência ao desgaste do aço para trabalho a frio AISI D2**. Distrito Federal 2009.

HEIRICH, ERNST. **Os aços ferramentas: aços ferramenta ligados e não ligados, composição, propriedades, produção e tratamento**. São Paulo-SP, 1975.

HILLERT, M.; BORGSTAM, A. **Nucleation of isothermal martensite**. Acta Materialia, Amsterdam, Jun. v. 48, n. 11, 2000.

HONG, S.-H.; BAE, J.-S.; KJM, Y.-J. **Effects os inclusions and tempering temperature on the life of a powder compacting punch**. Engineering Failure Analysis, 2003.

HUANG, et al. **Microestrutura of cryogenic treatem M2 tool steel**. Materials. In: Science and Engineering. V339 2003.

HYAM, E.D. E NUTTING, J.; **Journal of the Iron and Steel Institute** 184, 148 1956.

INDUSTRIAL HEATING <http://revistaih.com.br/introducao-ao-processo-termico-parte-i-tempera-a-vacu/> Acesso: 12 Mar. 2017

INDUSTRIAL HEATING <http://revistaih.com.br/a-questao-do-tratamento-criogenico-profundo/> Acesso: 16 Mar. 2017

INFOMET http://www.infomet.com.br/site/acos-e-ligas-conteudo_1er.php?cod_Conteudo=87
Acesso: 12 Mar. 2017

JUNIOR, E. D., **Efeito do Tratamento Térmico na microestrutura e nas propriedades mecânicas de aços-ferramenta para trabalho a frio**. In: Dissertação de Mestrado – USP. 2006.

KRAUSS, G. **Steel: heat treating and processing principles**. Ohio: American Society for Metals – ASM International, 1990.

KUO, K. **Alloy Carbides Precipitated During the Fourth Stage of Tempering**. Journal of Iron and Steel Institute, Nov., p. 256-258, 1956.

LAROUSSE. **Dicionário da Língua Portuguesa**. 1.ed. São Paulo. Editora Nova Cultural. 1992.

LESKOVSEC, V.; KALIN, M.; VIZINTIN, J. **Influence of deep cryogenic treatment on wear resistance of vacuum heat-treated HSS**. In: Vacuum, v.80, 2006.

LESLEI, W. C. **The Physical Metallurgy of Steels**. McGraw-Hill.1982.

MADIN, R. **A history of martensite: Some thoughts of the early hardening of iron**. ASM Internacional. 1992.

MAGGE, C. L. **The Kinetics of martensite formation in small particles**. Metallurgical and Materials Transactions A, Russel Township, Sep. 1971. v. 2, n. 9, 1971.

MARIANTE, G.R. **Efeito do tratamento Criogênico nas propriedades mecânicas do aço rápido AISI M2**. In: Dissertação de Mestrado – PPGEM-UFRGS. 1999.

MENDANHA, A., GOLDENSTEIN, H., PINEDO, C.E. **Tenacidade do Aço Ferramenta para trabalho a frio D2 – Parte I – Influência da Microestrutura de partida**. I Encontro da Cadeia Produtiva de Ferramentas, Moldes e Matrizes, ABM, 2003.

MENDES, M. L. M. **Avaliação do desempenho do aço AISI D6 tratado termicamente e nitretado em plasma com gaiola catódica visando aplicação industrial**. In: Dissertação de Mestrado – PPGCEM. 2008.

MENG, F. et al **Role of eta-carbide precipitations in the wear resistance improvements of Fe-12Cr-Mo-V-1,4C tool steel by cryogenic treatment**. In: ISIJ International, v34, p.205-210. 1994.

NOVIKOV, I. **Teoria dos tratamentos térmicos dos metais**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1994.

OLIVEIRA, A. R. **Tratamento Térmico**. Pará: IFPA, 2007.

PARKER, E.R.; **Metallurgical Transactions 8A**, 1025 1977.

PARRISH, G. **The influence of microstructure on the properties of case-carburized componentes**. Ohio, ASM. 1980.

POPANDOPULO, A.N.. ZHUKOVA, L.T., (1981). **Transformations in high speed Steels during cold treatment**. In: Metal Science and Heat Treatment, v22, p.708-710. 1981.

PORTAL CIMM, Disponível em: <http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6582-teste-charpy#.Vk4HrNKrRdg>acesso em novembro de 2015.

PUGLIA, A. DEL., et.al. **Mathematical models of phase transformations and shape variations in a-mechanical component during high vacuum hardening**. Vacuum. Vol. 3. P.199-205.1985.

ROBERTS, George. KRAUSS, George. KENNEDY, Richard. **Tool Steels**. ASM International. USA. 1998.

SARTORI, C.H.; YOSHIDA, S.; FAGUNDES, M.G. (2006). **Efeito do tratamento criogênico na tenacidade à fratura dos aços AISI M2, AISI D2 e aço para trabalho a frio com 8% Cr**. In: 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro-RJ.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers**. 7th ed. Upper Saddle River: Prentice-Hall, Nov. 2008. 600 p.

SHEWMON, P. G. **Transformation in metals**. New Delhi: Indo American Books, 2007. 410 p.

SILVA, A.L.V.C.;MEI, P.R **Aços e ligas especiais**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 3º edição, 2010, p. 363-372.

SILVA, F. J.; (1999). **Influência do tratamento Criogênico no desempenho de ferramentas de aço rápido**. In: Dissertação de Mestrado – UFU

SILVA, S. E. T. P.; **Análise das propriedades mecânicas e estruturais do aço SAE 4140 submetido a tratamento criogênico**. Dissertação de Mestrado – Campos dos Goytacazes, 2012.

SOUZA, S. A. **Ensaios mecânicos de materiais metálicos**. 1 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1995.

STANDARD TEST METHODS FOR NOTCHED BAR IMPACT TESTING OF METALLIC MATERIALS – E23-06 – Copyright 2006 ASTM International

STRATTON, P.F.; (2007). **Optimising nano-carbide precipitation in tool steels**. In: Material Science and engineering. V. 449-451, p. 809-812.

SURBERG, C.H., STRATTON, P., LINGENHOLE, K., (2008). **The effect of some heat treatment parameters on the dimensional stability of AISI D2**. In: Cryogenics, v48, p.42-47.

TOOL STEELS. (1998). **Steel Products Manual**. Iron and Steel Society.

TORKAMANI, H.; RAYGAN, S.; RASSIZADEHGHANI, J. **Comparing microstructure and mechanical properties of AISI D2 steel after bright hardening and oil quenching**. Materials and Design, v. 54, p. 1049-1055, 2014.

VALES, SANDRA DOS SANTOS (2011). **Estudo da Influência do tratamento Criogênico no Aço AISI H13**. USP São Carlos - SP

VILLARES METALS. **Aços para trabalho a frio. VC 131**. Julho 2003. Ficha técnica. 2p.

VITRY, V. et al **Microstructure of two centrifugal cast high speed steels for hot strip mills applications**. Materials and Design, v. 34, p. 372-378, 2012.

YEN, P.L., (1997). **Formation of fine eta carbide in special cryogenic and tempering process key to improve properties of alloy Steels**. In: Industrial Heating, v.14, p.40-44.

YUN, D., XIAOPING, L., HONGSHEN, X. (1988); **Deep Cryogenic tratment of high-speed steel and its mechanism**. In: Heat treatment of Metals, v.3, p.55-59.

WILSON, R. **Metallurgy and Heat Treatment of Tool Steels**. London, N. Y.; McGraw-hill, 1975.