



ESTUDO DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO E DO ALÍVIO DE TENSÕES EM UM AÇO AISI D2 UTILIZANDO DIFRAÇÃO COM LUZ SÍNCROTRON¹

Paula Fernanda da Silva Farina²

Alexandre Bellegard Farina³

Celso Antonio Barbosa⁴

Helio Goldenstein⁵

Resumo

O efeito do tratamento criogênico em um aço AISI D2 para trabalho a frio foi estudado com a técnica de difração de raios-X utilizando luz síncrotron. Este trabalho teve por objetivo verificar os efeitos: i) do tempo de permanência a temperatura criogênica (3, 10 e 30 horas); ii) da temperatura criogênica (-80°C e -196°C); iii) do alívio de tensões (130°C) antes do tratamento criogênico; iv) do duplo revenimento (520°C/2h cada) após a menor temperatura criogênica (-196°C) e o máximo tempo de permanência a esta temperatura (30 horas) com e sem o alívio de tensões. As difrações de Raios-X foram realizadas na linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e o tratamento dos padrões experimentais foi realizado por refinamento de Rietveld utilizando o programa TOPAS Academic em conjunto com cartões ICCD-PDF da base de 2006 com as estruturas da austenita, martensita e carbonetos M_7C_3 e M_2C . As amostras após revenimento foram caracterizadas por MEV e MEV-FEG. Foram determinadas as frações de austenita retida, as mudanças no reticulado cristalino da martensita e da austenita e as frações volumétricas dos carbonetos.

Palavras-chave: Tratamento criogênico; Aço ferramenta; Difração de raios-X; Luz síncrotron.

CRYOGENIC AND STRESS RELIEF THERMAL TREATMENTS STUDY IN AN AISI D2 STEEL WITH THE USE OF SYNCHROTRON LIGHT

Abstract

The effects of cryogenic treatments on a AISI D2 cold work tool steel was studied using X-ray diffraction from synchr radiation. The aim of this work was to verify the effects of: i) time at cryogenic temperatures (3, 10 and 30 hours); ii) (-80°C and -196°C); iii) stress relief heat treatment (130°C) before cryogenic treatments; iv) effect of double tempering at 520°C for 2 h each time, after cryogenic treatment at -196°C for 30 hours, with and without previous stress relief. The X-ray diffraction experiments were conducted at the line D10B-XPD of the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron and the experimental results were treated using Rietveld refining, with TOPAS Academic in conjunction with cards from the ICCD-PDF 2006 database for austenite, martensite and carbides M_7C_3 e M_2C . Tempered samples were characterized microstructurally using SEM and SEM-FEG. Volume fraction of retained austenite and carbides, as well as changes in the crystal lattices of martensite and austenite were obtained from the X-ray experiments.

Keywords: Cryogenic treatment; Tool steel; X-ray diffraction; Synchrotron light.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Doutora, membro da ABM. Professora da Fatec Arthur de Azevedo. E-mail: pfsilva2@gmail.com.

³ Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, membro da ABM, Pesquisador da Villares Metals S. A., e-mail: alexandre.farina@villaresmetals.com.br.

⁴ Engenheiro Metalurgista, membro da ABM, Gerente de Tecnologia e Pesquisa e Desenvolvimento da Villares Metals S. A., e-mail: celso.barbosa@villaresmetals.com.br.

⁵ Doutor, membro da ABM, Professor Titular do Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, e-mail: hgoldens@usp.br.

1 INTRODUÇÃO

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

Os principais mecanismos propostos estão relacionados com a: (a) transformação martensítica, sendo eles: i) transformação da austenita retida em martensita;⁽¹⁻³⁾ ii) decomposição e condicionamento da martensita;⁽³⁻⁵⁾ iii) transformação isotérmica da martensita;⁽⁶⁾ ou com (b) a precipitação^(3,7) ou aumento da fração volumétrica^(4,5) de carbonetos η (eta). Estes mecanismos, no entanto, sobrepõem-se, não ocorrendo de forma isolada.

A literatura técnica apresenta certa confusão em relação às modificações microestruturais que podem ou não ocorrer devido à inserção da etapa criogênica no tratamento térmico de aços, especialmente de aços ferramenta. Em trabalho anterior,⁽⁸⁾ foi eliminada a possibilidade de que carbonetos micrométricos tivessem sua fração volumétrica e distribuição alteradas devido a este tratamento térmico. Foi mostrado que, em relação aos carbonetos, somente carbonetos nanométricos poderiam ser modificados.

Além das dúvidas em relação aos micromecanismos envolvidos no processo de tratamento criogênico, a literatura apresenta diversas nomenclaturas (as quais dificultam para o leitor leigo entender de que processo se trata). Este trabalho, buscando ser fiel à língua portuguesa e à literatura técnica, utilizará os termos: i) tratamento subzero (TSZ) quando tratar de temperaturas em torno de -80°C (193K - temperatura do gelo seco); e ii) tratamento criogênico (TC) quando tratar de temperaturas em torno de -196°C (77K - nitrogênio líquido).

A literatura propõe diversos ciclos térmicos, variando: i) temperatura criogênica; ii) tempo de permanência a temperatura criogênica; iii) posição do revenimento no ciclo térmico, se antes ou após o tratamento criogênico; iv) número de revenimentos; v) inserção de etapa de alívio de tensões antes do tratamento criogênico.

A inserção da etapa de alívio de tensões, apesar de não ser tratada isoladamente pela literatura sobre tratamentos criogênicos, aparece em alguns trabalhos, inclusive no trabalho de Meng et al.⁽⁷⁾ que vem sendo o trabalho mais citado nesta área. A etapa de alívio de tensões é importante no procedimento industrial para evitar que matrizes com geometrias complexas, onde o custo da usinagem muitas vezes sobressai ao custo do material, trinquem devido a gradientes térmicos durante o tratamento térmico.

Os tratamentos TC e TSZ possuem uma parcela dos mecanismos de transformações de fases envolvidos que pode ser atribuída ao envelhecimento da martensita. Taylor e Cohen⁽⁹⁾ definem o envelhecimento como todos os fenômenos relevantes de pré-precipitação de carbonetos (diferentemente do primeiro estágio do revenimento). O principal fenômeno do envelhecimento ocorre quando a martensita virgem se decompõe de forma espinal formando uma estrutura modulada com regiões coerentes de alto e baixo carbono. O final do envelhecimento ocorre quando nos agrupamentos (*clusters*) de carbono formados nas regiões de alto carbono

precipitam carbonetos. E, por fim, a transformação da austenita retida em martensita não faz parte do processo de envelhecimento da martensita virgem.⁽⁹⁾

Segundo Meng et al.⁽⁷⁾ em temperaturas criogênicas ocorre deformação do reticulado da martensita e a nucleação de carbonetos ocorre de forma heterogênea ao longo das faixas ricas em carbono desenvolvidas durante a decomposição espinodal da martensita.

No entanto, a etapa de alívio de tensões, também denominado na literatura de envelhecimento,⁽⁷⁾ apresenta fenômenos distintos. Speer et al.⁽¹⁰⁾ apresentam um modelo de partição de carbono para a austenita retida após a transformação martensítica, que talvez possa ser aplicado aos fenômenos em questão. Entretanto, eles aplicam este modelo considerando a ausência de carbonetos secundários dispersos e com a presença de elementos de liga inibidores da precipitação de carbonetos de ferro (como o Si, por exemplo).

Sarikaya et al. apud Speer et al.⁽¹⁰⁾ apresentam evidências da partição de carbono saindo da martensita em direção à austenita para os finos filmes entre ripas durante o resfriamento ou (Gallagher et al. apud Speer et al.⁽¹⁰⁾) durante tratamentos isotérmicos, após a transformação martensítica, em aços contendo Si. A partição de carbono entre a martensita e austenita, em geral, não é considerada, pois, a temperatura seria tão baixa para ser considerada uma quantidade significativa de difusão ou por que a supersaturação é considerada como sendo eliminada por processos competitivos, como a precipitação de carbonetos.

O processo chamado de Q&P (têmpera e partição)⁽¹⁰⁾ apresenta um modelo no qual assume-se uma interface estacionária entre a ferrita (martensita) e a austenita e requer um potencial químico de carbono uniforme nas duas fases, criando uma condição de equilíbrio metaestável identificada como um paraequilíbrio forçado (*constrained paraequilibrium*). O processo Q&P cria uma mistura de martensita menos saturada em carbono com uma austenita enriquecida em carbono.

Nishiyama considera que a partição de C para interfaces (austenita/martensita) e defeitos do reticulado da austenita retida é o principal mecanismo de estabilização para o caso de tratamentos térmicos abaixo do Ms.⁽¹¹⁾

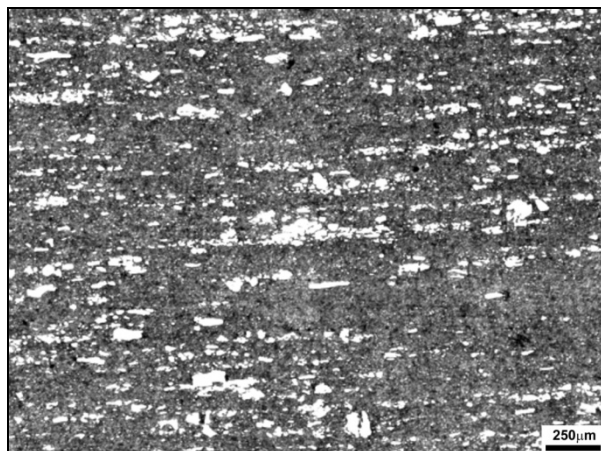
O objetivo deste trabalho é verificar os efeitos de tempo e temperaturas criogênicas, da inserção da etapa de alívio de tensões e do revenimento no ciclo térmico dos aços ferramenta para trabalho a frio AISI D2, por meio de análise metalográfica utilizando MEV e MEV-FEG e difração de raios-X utilizando luz síncrotron.

2 MATERIAL E MÉTODOS

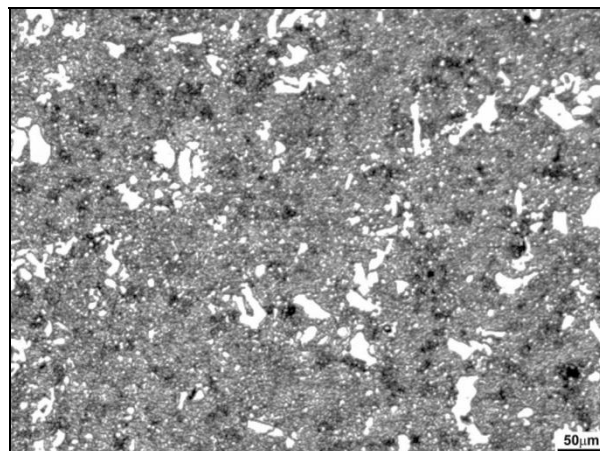
Os experimentos foram realizados com amostras do aço ferramenta AISI D2 para trabalho a frio, lingotado convencionalmente e laminado à quente até o diâmetro de 52 mm com grau de deformação de aproximadamente 90 vezes. O diâmetro da barra foi escolhido de forma que fosse possível retirar os diversos tipos de corpos de prova (utilizados em outros trabalhos) e, além disso, que toda a estrutura bruta de fundição fosse quebrada, com carbonetos distribuídos de forma mais homogênea. As amostras foram sempre retiradas do meio raio da barra. O aço foi produzido pela Villares Metals S.A. (Sumaré – Brasil) sob a nomenclatura VD2, e sua composição química é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química do aço AISI D2 em % peso, Fe - balanço

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



Seção Transversal



Seção Longitudinal

Figura 1 – Microestrutura do aço AISI D2. Estado inicial na condição recozida. Microscopia ótica. Ataque: Villela.

Os tratamentos térmicos foram realizados objetivando-se verificar os efeitos: i) do tempo de permanência a temperatura criogênica (3 horas, 10 horas e 30 horas); ii) da temperatura criogênica (-80°C, TSZ, e -196°C, TC); iii) do alívio de tensões (130°C) antes do tratamento criogênico; iv) do duplo revenimento (520°C/2h cada) após a menor temperatura criogênica (-196°C) e o máximo tempo de permanência a esta temperatura (30 horas), com e sem revenimento, por meio de difração de raios-X, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Identificação das amostras

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

As amostras foram austenitizadas a 1.040°C sob vácuo e temperadas em óleo (temperatura ambiente, calmo). O tratamento criogênico foi realizado por imersão em nitrogênio líquido (-196°C) e o subzero por imersão em gelo seco (-80°C). Os tratamentos de alívio de tensões e de revenimento foram realizados em forno tipo mufla.



A caracterização microestrutural qualitativa foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e com MEV-FEG (MEV com canhão de emissão por efeito de campo). Os corpos de prova foram preparados por técnicas metalográficas convencionais e submetidos a ataque com reagente Villela por 10 s, o qual ataca a martensita preferencialmente à austenita. Assim, foi possível a identificação da austenita retida e dos carbonetos, os últimos não sendo atacados e ficando em destaque na microestrutura.

As difrações de Raios-X foram realizadas na linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em amostras polidas. Os difratogramas foram obtidos com energia de 6,936 keV (compatível com o comprimento de onda da radiação $\text{CoK}_{\alpha 1} - 1,78901\text{\AA}$). A determinação do comprimento de onda da radiação utilizada foi realizada através do refino Rietveld com o programa TOPAS Academic de um padrão de Si ultra puro (NIST) cujo parâmetro de rede é conhecido. Da indexação do padrão de Si, também foram determinados os parâmetros intrínsecos ao difratômetro (por exemplo, o deslocamento dos picos de difração) que foram utilizados nas análises dos difratogramas desta série de ensaios. Os difratogramas das amostras do aço AISI D2 foram tomados no espaço entre 30° e 130° , com passo $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 30 mil detecções pelo contador do monitor por passo. Adicionalmente foi escolhido o uso de um cristal analisador de grafita de modo a eliminar a radiação de fundo tornando possível a avaliação de picos de baixa intensidade além de permitir a separação dos picos de difração para posterior indexação com o programa TOPAS Academic. Após a obtenção dos difratogramas eles foram avaliados com auxílio do programa TOPAS Academic para refino por método de Rietveld, indexação dos picos de difração e determinação dos parâmetros de rede e das frações de fases presentes. Nesta série de ensaios foram quantificadas as frações atômicas das fases austenita, ferrita e dos carbonetos M_7C_3 e M_2C . Foram identificados também picos de difração em baixos ângulos ($35^\circ < 2\theta < 40^\circ$) que não foram indexados. Devido à baixíssima fração atômica destes precipitados (menor que 0,5%) e a não sobreposição dos picos de difração, decidiu-se por não considerar a presença destes carbonetos nas análises.

3 RESULTADOS

A Figura 2 apresenta a microestrutura da amostra somente temperada (T). É possível observar a presença de carbonetos eutéticos e secundários, de austenita retida e de martensita. Das fases presentes, a martensita é a única atacada pelo reagente Villela.

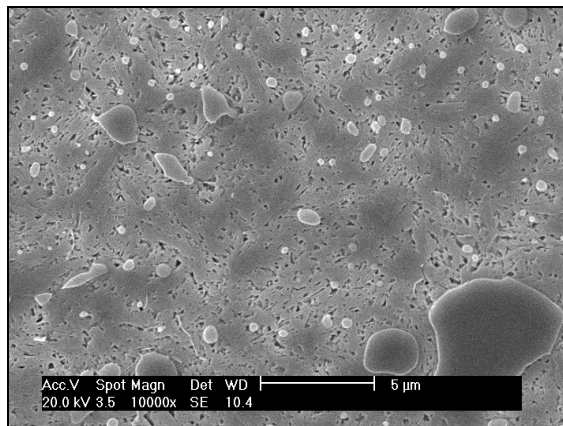
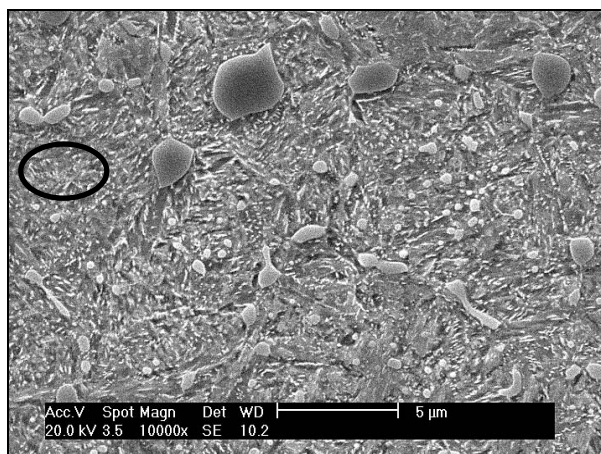
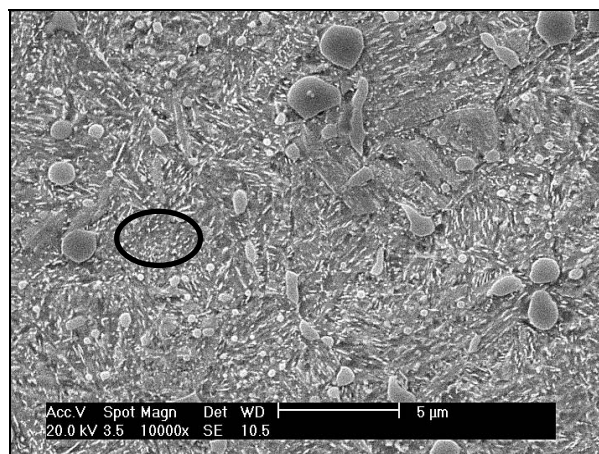


Figura 2 - Microestrutura da amostra T (S21), somente temperada, mostrando a presença de carbonetos eutéticos e secundários e de martensita e austenita retida. Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.

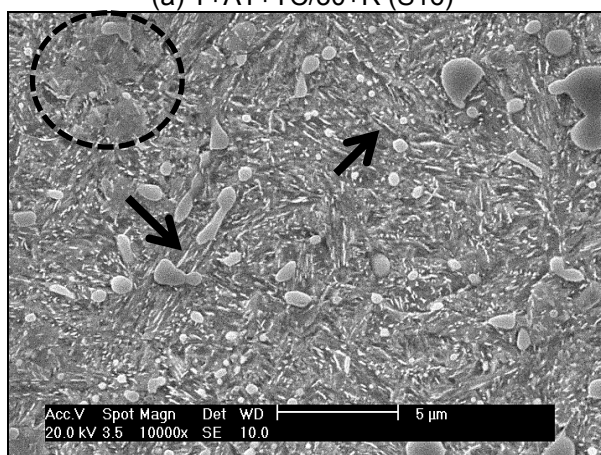
A Figura 3 apresenta as micro/nanoestruturas das quatro amostras após serem submetidas a duplo revenimento. Nas quatro amostras verifica-se, além dos carbonetos eutéticos e secundários, a presença de carbonetos nanométricos de revenido. Na Figura 3(c) é possível observar uma pequena região não atacada, possivelmente com alguma austenita retida residual.



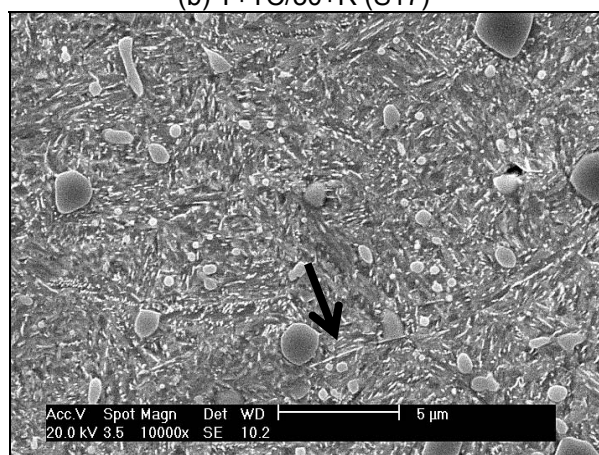
(a) T+AT+TC/30+R (S16)



(b) T+TC/30+R (S17)



(c) T+AT+R (S18)



(d) T+R (S19)

Figura 3 - Microestruturas das amostras após duplo revenimento (S16, S17, S18 e S19) mostrando a presença dos carbonetos nanométricos de revenido (marcações com linha cheia), além de carbonetos eutéticos e secundários e possível austenita retida (marcação com linha tracejada). Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.

As Figuras de 4 a 7 apresentam em detalhe as microestruturas apresentadas na Figura 3. É possível observar de forma mais clara os carbonetos nanométricos de revenido os quais delineiam a estrutura martensítica.

A Figura 8 mostra em detalhe ainda maior as microestruturas apresentadas nas Figuras 5 e 7, sendo possível observar a morfologia dos carbonetos de revenido nanométricos.

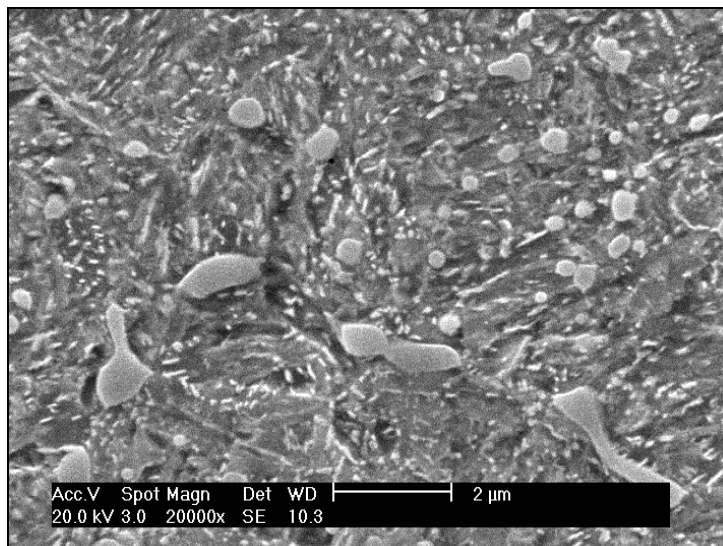


Figura 4 – Detalhe da Figura 3(a), microestrutura da amostra S16 (T+AT+TC/30+2R) mostrando a distribuição dos carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica e carbonetos secundários (micrométricos). Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.

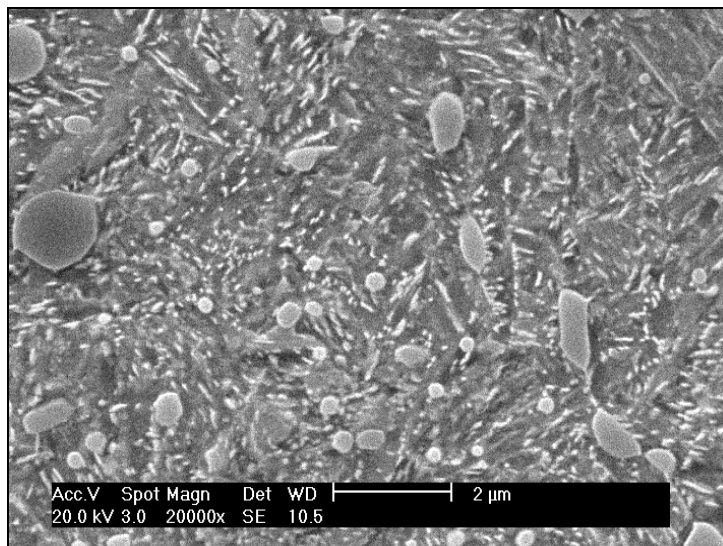


Figura 5 – Detalhe da Figura 3(b), microestrutura da amostra S17 (T+TC/30+2R) mostrando a distribuição dos carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica e carbonetos secundários (micrométricos). Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.

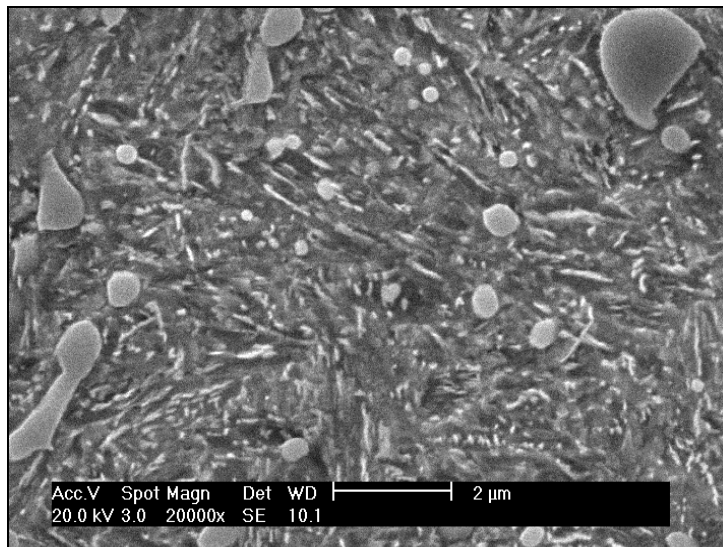


Figura 6 – Detalhe da Figura 3(c), microestrutura da amostra S18 (T+AT+2R) mostrando a distribuição dos carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica e carbonetos secundários (micrométricos). Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.

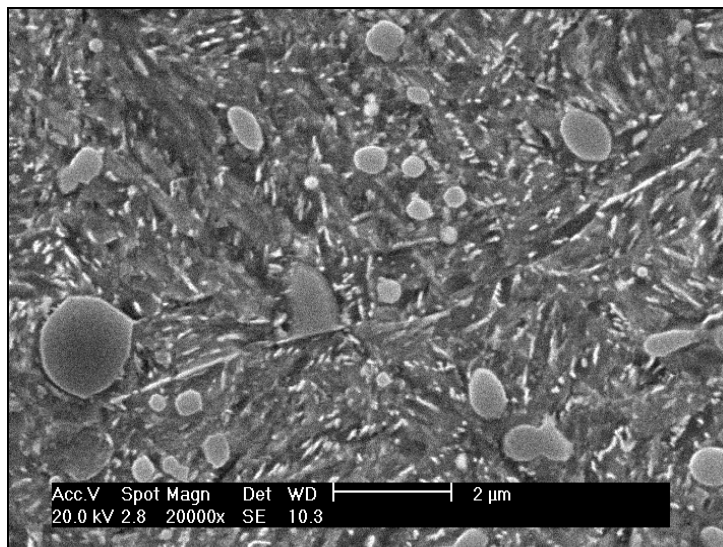
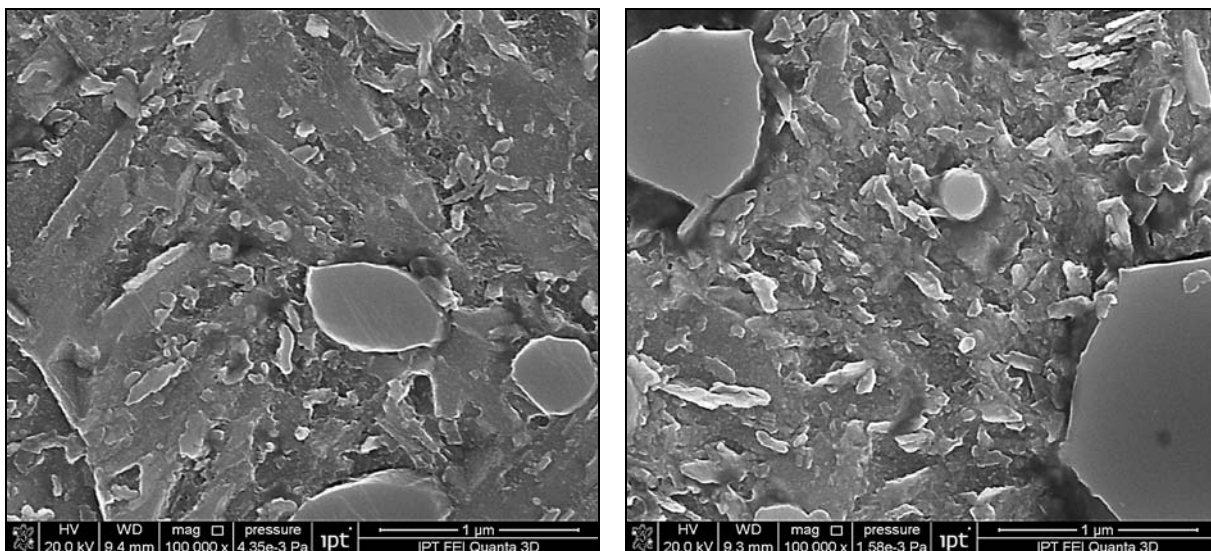


Figura 7 – Detalhe da Figura 3(d), microestrutura da amostra S19 (T+2R) mostrando a distribuição dos carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica e carbonetos secundários (micrométricos). Ataque: Villela/10s. MEV – elétrons secundários.



Amostra S17 (T+TCP/30h+2R) – figuras 3(b) e 5

Amostra S19 (T+2R) – figuras 3(d) e 7

Figura 8 – Microestruturas mostrando a distribuição dos carbonetos de revenido nanométricos, os quais delineiam a estrutura martensítica e carbonetos secundários (micrométricos). Ataque: Villela/10s. MEV/FEG – elétrons secundários.

As Tabelas 3 e 4 apresentam os parâmetros de rede da martensita e da austenita e dos carbonetos M_7C_3 e M_2C , respectivamente, bem como as respectivas frações volumétricas de cada fase. Dados obtidos a partir do refinamento por Rietveld dos difratogramas obtidos por difração de raios-X com luz síncrotron. O erro experimental para as determinações de frações volumétricas das fases é de 0,5% e para os parâmetros de rede está na quarta casa decimal.

4 DISCUSSÕES

Da observação das Figuras de 3 a 7 é possível fazer uma análise qualitativa da influência dos diferentes ciclos térmicos sobre a precipitação dos carbonetos nanométricos de revenido, conforme apresentado na Tabela 5. Os sinais (++++) indicam os maiores refinamento e fração volumétrica enquanto (+) indica os menores refinamento e fração volumétrica.

Tabela 3 – Valores dos parâmetros **a** e **c** da martensita e **a** da austenita e frações volumétricas presentes destas fases. Para a amostra S20, os valores na coluna da martensita correspondem à fase ferrita

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

Tabela 4 - Valores dos parâmetros **a**, **b** e **c** do carboneto M_7C_3 e **a** e **c** do carboneto M_2C , e frações volumétricas dos carbonetos

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

abela 5 – Análise qualitativa das figuras de 3 a 7, ranqueando as amostras quanto ao refinamento e a fração volumétrica dos carbonetos nanométricos observados. Os sinais (++++) indicam os maiores refinamento e fração volumétrica enquanto (+) indica o menores refinamento e fração volumétrica

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

A Tabela 6 apresenta os resultados de fração volumétrica de carbonetos de forma comparativa. Considerando que o erro experimental é de 0,05%, é possível afirmar que nas quatro amostras sem revenimento a fração volumétrica do carboneto M_7C_3 é a mesma. Considera-se também que após o revenimento (amostras de S16 a S19) há aumento na fração volumétrica deste carboneto, porém, quando comparadas entre si, as quatro condições de tratamento térmico tem Vv equivalentes. No entanto, considerando-se o erro experimental, as amostras com a etapa de alívio de tensões (S16 e S18) tem a mesma Vv de carbonetos M_7C_3 que as amostras sem revenimento. Enquanto as amostras S17 e S19 apresentaram aumento comprovado na Vv deste carboneto. Estes resultados indicam que há maior precipitação do carboneto secundário (nanométrico) M_7C_3 nas amostras sem alívio de tensões.

Da mesma forma, para os carbonetos secundários de revenimento (nanométricos) do tipo M_2C (note que estes carbonetos somente foram identificados após o revenimento), pode-se dizer que as quatro amostras possuem Vv equivalentes ao ser considerado o erro experimental. No entanto, há uma indicação clara de maior Vv nas amostras sem a etapa de alívio de tensões (S17 e S19).

As comparações quantitativas da tabela 6 vão de encontro às comparações qualitativas da Tabela 5. Estas comparações permitem afirmar que há maior Vv de carbonetos de revenido do tipo M_7C_3 e M_2C nas amostras sem alívio de tensões (S17 e S19) e que na amostra com tratamento criogênico (S19) esta Vv é ainda maior.

Tabela 6 - Valores das frações volumétricas dos carbonetos M_7C_3 e M_2C

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

Conforme apresentado na Tabela 3, nas amostras com TSZ (S9 a S11), há menor Vv de γ_R do que nas amostras com TC (S6 a S8), indicando haver um comportamento em C na curva de cinética de transformação da γ_R em α' , ou seja, há uma forte indicação de que esteja ocorrendo uma transformação martensítica isotérmica.

Na Tabela 7 são apresentados a relação c/a dos parâmetros de rede da martensita, o parâmetro a da austenita e as respectivas Vv destas duas fases. Observando-se primeiramente as amostras sem revenimento, verifica-se que para as amostras com a etapa de alívio de tensões (S12 e S15) há i) diminuição na relação c/a da martensita, ii) aumento no parâmetro a da austenita e iii) aumento na fração volumétrica de austenita.

Tabela 7 – Relação c/a dos parâmetros de rede da martensita, parâmetro a da austenita e respectivas frações volumétricas

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

A literatura apresenta a etapa de alívio de tensões como uma etapa de envelhecimento da martensita, no qual, precipitariam carbonetos (130°C, seria o primeiro estágio do revenimento) que agiriam como barreiras para o crescimento da martensita, assim estabilizando a austenita retida. No entanto, não houve aumento da Vv de carbonetos, identificados por difração de raios-X utilizando luz síncrotron, com a inserção do tratamento térmico de alívio de tensões.

Desta forma, com base no parâmetro de rede da austenita que aumentou (mas, em uma ordem que permite que somente átomos intersticiais tenham entrado no seu reticulado), sugere-se que está ocorrendo algo semelhante ao processo de Q&P apresentado por Speer et al.⁽¹⁰⁾ Assim, ocorreria uma partição do carbono (saindo da martensita supersaturada e indo para a austenita) assumindo-se que existe uma interface austenita/martensita sem a presença de carbonetos. Nesta interface ocorreria a partição de carbono da martensita para a austenita, aumentando o Ms da austenita e assim estabilizando-a.

Na Tabela 7 também é possível verificar que o tratamento SZ foi mais eficiente que o TC para a transformação da austenita retida em martensita. Confirmando a hipótese de que há uma curva cinética em forma de C para a transformação martensítica, como apresentado em trabalhos anteriores.^(12,13)

Há uma pequena diminuição do parâmetro c/a da martensita nas amostras com tratamentos SZ e TC (tabela 7 – S11 e S8). Indicando haver envelhecimento da martensita como apresentado na introdução deste trabalho. Este envelhecimento produziria regiões moduladas, ricas e pobres em carbono, por meio de uma decomposição espinodal. As regiões ricas em carbono produziriam agrupamentos de carbono que agiriam como núcleos para a precipitação de carbonetos. Esta teoria do envelhecimento, aliada aos resultados mostrando queda no valor do parâmetro c/a da martensita podem explicar o efeito de refinamento dos carbonetos secundários com a inserção do TC (Figuras 3 – 7; Tabela 5).

Por fim, analisando as amostras revenidas (S16 a S19) na Tabela 7, pode ser afirmado que a etapa de alívio de tensões foi capaz de estabilizar a austenita de forma tão intensa que após dois revenimentos a 520°C ainda há a presença de alguma austenita retida (enriquecida em carbono – maior parâmetro de rede da



austenita) na matriz. Como os carbonetos de revenido precipitam entre as ripas de martensita, há menor número de sítios para nucleação dos mesmos nas amostras com alívio de tensões. Como há um número de núcleos menores, estes carbonetos crescem mais, apresentando-se mais grosseiros (Tabela 5).

5 CONCLUSÕES

1. Durante o tratamento criogênico ocorre envelhecimento da martensita, propiciando um refinamento nos carbonetos nanométricos precipitados após o revenimento.
2. Durante o tratamento térmico de alívio de tensões ocorre partição de C entre a martensita e a austenita enriquecendo a austenita em C e, conseqüentemente, estabilizando-a.
3. A estabilização da austenita retida modifica a sequência/cinética (não verificado em detalhes) de precipitação dos carbonetos de revenido.
4. Há uma indicação bastante clara de que a cinética de transformação da martensita ocorre em uma curva em forma de C.

Agradecimentos

Esta pesquisa foi financiada pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Villares Metals S.A.

REFERÊNCIAS

- 1 BARRON, R. F. Cryogenic treatment of metals to improve wear resistance. **Cryogenics**, p. 409-413, Agosto 1982.
- 2 MOORE, K.; COLLINS, D. N. Cryogenic treatment of three heat-treated tool steels. **Key Engineering Materials**, v. 86-87, p. 47-54, 1993.
- 3 MENG, F.; TAGASHIRA, K.; SOHMA, H. Wear resistance and microstructure of cryogenic treated Fe-1.4Cr-1C bearing steel. **Scripta Metallurgica e Materialia**, v. 31, n.7, p. 865-868, 1994.
- 4 YUN, D. . X. L. E. H. X. Deep cryogenic treatment of high speed steel and its mechanism. **Heat treatment of metals**, v. 3, p. 55-59, 1998.
- 5 HUANG, J. Y. et al. Microstructure of cryogenic treated M2 tool steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 339, p. p. 241-244, 2003.
- 6 OPPENKOWSKI, A.; WEBER, S.; THEISEN, W. Evaluation of factors influencing deep cryogenic treatment that affect the properties of tool steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210, p. 1949 - 1955, 2010.
- 7 MENG, F. et al. Role of eta carbide precipitations in the wear resistance improvements of Fe-12Cr-Mo-V-1.4C tool steel by cryogenic treatment. **ISIJ International**, v. 34, n.2, p. 205-210, 1994.
- 8 FARINA, P. F. S.; BARBOSA, C. A.; GOLDENSTEIN, H. **Microstructural characterization of an AISI D2 tool steel submitted to cryogenic treatment**. 18^o IFHTSE Congress. Rio de Janeiro: ABM. 2010. p. 5417-5426.
- 9 TAYLOR, K. A.; COHEN, M. Aging of ferrous martensite. **Progress in Materials Science**, v. 36, p. 225-272, 1992.
- 10 SPEER, J. et al. Carbon partitioning into austenite after martensite transformation. **Acta Materialia**, v. 51, p. 2611-2622, 2003.
- 11 NISHIYAMA, Z. **Martensitic Transformation**. [S.l.]: Academic Press, Inc., 1971.



- 12 SILVA, P. F. et al. **Efeito do alívio de tensões na estabilização da austenita antes do tratamento criogênico em um aço AISI D2.** 64^o Congresso Anual da ABM. Belo Horizonte: ABM. 13 a 17 de julho de 2009.
- 13 FARINA, P. F. S. et al. **Effect of stress relief on the amount of retained austenite after cryogenic treatment and on the wear resistance of a tool steel.** 11th International Conference on Advanced Materials. Rio de Janeiro: [s.n.]. 2009.