

INFLUÊNCIA DA TAXA RESFRIAMENTO/AQUECIMENTO NO TRATAMENTO CRIOGÊNICO DO AÇO AISI M2: PROPRIEDADES MECÂNICAS TRIBOLÓGICAS E ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Deividi do Amaral Mengotti^a
Marco Antônio Durlo Tier^b

RESUMO

Este estudo investiga a influência da taxa de resfriamento/aquecimento do tratamento criogênico (DCT) nas propriedades mecânicas e tribológicas do aço AISI M2. As amostras foram austenitizadas em 1200°C e resfriadas em óleo, submetidas ao tratamento criogênico por 24 horas, variando-se a taxa de aquecimento/resfriamento (0,5°C/min, 1,67°C/min; imersão direta) e, finalmente, revenidas duas vezes em 550°C por 2 horas cada. Também foi analisado um grupo de amostras sem aplicação do tratamento criogênico (CT), considerando os mesmos parâmetros de tratamentos térmicos convencionais (CHT) (austenitização, têmpera e revenido). A dureza HRC, microdureza HV₁, tenacidade ao impacto charpy e resistência ao desgaste foram investigadas e relacionadas com a microestrutura do material acessada via Microscopia óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Microscopia Raman e caracterização por difração de raios-x (XRD). Os resultados demonstram a importância da taxa de resfriamento/aquecimento do DCT nas propriedades do aço AISI M2. A taxa de 0,5 °C/min resultou na maior tenacidade ao impacto e maior resistência ao desgaste entre as amostras testadas, enquanto o resfriamento direto em N₂ líquido foi prejudicial. As amostras submetidas ao DCT, com taxas de resfriamento/aquecimento controlado, apresentaram melhora em todos os parâmetros observados, em relação às amostras sem o DCT. O comportamento está associado com o teor de austenita retida reduzido pelo tratamento criogênico, o DCT modifica o comportamento da precipitação de carbeto secundários, refinando-os e aumentando a sua quantidade e densidade populacional, isso leva a uma distribuição mais uniforme, melhorando as propriedades mecânicas do material.

Palavras chaves: DCT; carbeto; microscopia óptica; tenacidade; microdureza Vickers; dureza Rockwell-C.

^a Graduando em Engenharia Mecânica - Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA, Alegrete, RS – Brasil.
E-mail: deividimengotti@gmail.com

^b Programa de Pós-graduação em Engenharia – PPEng - Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA, Alegrete, RS – Brasil. E-mail: marcotier@unipampa.edu.br

ABSTRACT

This study investigates the influence of the cryogenic treatment (DCT) cooling/heating rate on the mechanical and tribological properties of AISI M2 steel. The samples were austenitized at 1200 °C and cooled in oil, subjected to cryogenic treatment for 24 hours, varying the heating/cooling rate (0.5 °C/min, 1.67 °C/min; direct immersion) and, finally, tempered twice at 550 °C for 2 hours each. A group of samples without application of cryogenic treatment (CT) was also analyzed, considering the same parameters of conventional heat treatments (CHT) (austenitization, quenching and tempering). HRC hardness, HV₁ microhardness, Charpy impact toughness and wear resistance were investigated and related to the microstructure of the material accessed via Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman Microscopy and x-ray diffraction characterization (XRD). The results demonstrate the importance of the DCT cooling/heating rate on the properties of AISI M2 steel. The rate of 0.5 °C/min resulted in the highest impact toughness and wear resistance among the tested samples, while direct cooling in liquid was harmful. Samples submitted to DCT, with controlled cooling/heating rates, showed improvement in all observed parameters, in relation to samples without DCT. The behavior is associated with the retained austenite content being reduced by cryogenic treatment. The DCT modifies the behavior of secondary carbide precipitation, refining them and increasing their quantity and population density. This leads to a more uniform precipitation.

Keywords: DCT; carbides; optical microscopy; tenacity; Vickers microhardness; Rockwell-C hardness.

1 INTRODUÇÃO

O tratamento criogênico é empregado em diferentes áreas como medicina, indústria aeroespacial, petróleo e gás, indústria automotiva, instrumentos musicais, eletrônicos e ligas de alumínio, entre outras (BALDISSERA *et al.*, 2008; JOVIČEVIĆ-KLUG; PODGORNIK, 2020B; JOVIČEVIĆ-KLUG *et al.*, 2022; SENTHILKUMAR, 2016) sendo aplicado, de forma predominante, nos aços, em especial, os aços ferramentas.

Para os aços, os tratamentos em baixas temperaturas podem ser divididos em dois grupos: tratamento subzero ou tratamento criogênico raso (SCT), quando temperaturas de até -120°C são atingidas, e o tratamento criogênico profundo (DCT), quando temperaturas próximas ao nitrogênio líquido (-196°C) são alcançadas.

A maioria dos aços ferramentas têm a temperatura final de formação da martensita abaixo de 0°C. Assim, parte da austenita não é transformada em martensita, representando um problema de perda de dureza (GAUTHIER *et al.*, 1998). Assim, no SCT a principal mudança microestrutural é a transformação da austenita retida em martensita, enquanto o DCT resulta em maior transformação da austenita retida, carbeto mais refinados e um aumento da tenacidade da martensita. Neste sentido, tensões residuais compressivas desempenham um papel importante na precipitação dos carbeto (SHINDE, 2019).

Além da redução significativa da Austenita Retida, o DCT acelera a decomposição da martensita durante o revenido (DAS *et al.*, 2010; REITZ *et al.*, 2001; STRATTON, 2007). Neste sentido, Pellizzari (2008) demonstrou que o DCT muda o pico de endurecimento secundário para temperaturas mais baixas e sugere a redução da temperatura de revenido, de modo a evitar perda de dureza.

Trabalhos prévios demonstram que o DCT é eficaz para melhorar a dureza (SURBERG *et al.*, 2008), tenacidade (DAS; SARKAR; DUTTA *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2010), resistência ao desgaste (AMINI *et al.*, 2014; THORNTON *et al.*, 2013) e comportamento à fadiga (BALDISSERA, 2009) de componentes fabricados em aços.

De forma especial, a literatura reporta que o DCT aumenta consideravelmente a resistência ao desgaste dos aços-ferramenta (LESKOVŠEK *et al.*, 2006) sendo um método de baixo custo que altera permanentemente os aços-ferramenta, o seu efeito pode ser visto em toda a seção transversal do material a ser tratado (LAL *et al.*, 2001). As principais variáveis do processo são temperatura final alcançada, e tempo de permanência nesta temperatura, taxa de resfriamento/taxa de aquecimento e sequência de tratamento térmico (BALDISSERA; DELPRETE,

2008; SENTHILKUMAR *et al.*, 2012) onde o DCT pode ser realizado antes, após ou entre os revenidos.

Os parâmetros mais utilizados para DCT são temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, tempo de permanência de 24 h podendo chegar até 40h (JOVIČEVIĆ-KLUG; PODGORNIK, 2020B; PODGORNIK *et al.*, 2016), taxa de resfriamento/aquecimento de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e o DCT realizado após a têmpera e antes do revenido (FANTINELI *et al.*, 2020).

Estudos recentes nos aços M2 e M2:3 descritos por Jovičević-Klug e Podgornik (2020a) concluíram que o DCT tem pequeno efeito na queda de dureza (0,8 HRC), aumento de 10% na resistência ao impacto e 5% na resistência à fadiga em comparação com as amostras submetidas a tratamentos térmicos convencionais.

A melhora na tenacidade e resistência à fadiga foi associada ao refinamento e distribuição mais homogênea dos carbeto. No entanto, alguns mecanismos adicionais tem sido relatados, como redistribuição de carbono (SENTHILKUMAR, 2016), redução da energia livre da estrutura cristalina (DIEKMAN, 2013) e aumento da precipitação de carbeto submicroscópicos finos (secundários e terciários) (AKHBARIZADEH *et al.*, 2009; DAS *et al.*, 2009; GOVINDARAJU *et al.*, 2014; PÉREZ *et al.*, 2014).

A eficácia dos carbeto na melhora das propriedades mecânicas depende do seu tamanho, uniformidade de distribuição e da fração de volume. As melhores distribuições são geralmente obtidas a partir de carbeto do tipo MC, (JOVIČEVIĆ-KLUG; PODGORNIK, 2020A). Por outro lado, os carbeto de Cr, Mo, W e V, com baixa energia livre do sistema (M_7C_3 e M_6C) geralmente formam carbeto relativamente grosseiros com distribuição desigual (PORTER *et al.*, 2009).

Em geral, a literatura descreve que a melhora nas propriedades mecânicas dos aços ocorrem em taxas de resfriamento em torno de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ (JOVIČEVIĆ-KLUG; PODGORNIK, 2020B; MOLINARI *et al.*, 2001).

Em estudos recentes, com o aço AISI M54, foi demonstrado que a obtenção de blocos de martensita mais refinados e maior precipitação e densidade dos carbeto, é obtida em taxas menores de resfriamento (ZHANG *et al.*, 2022).

Desta forma, este estudo tem como objetivo investigar a influência da taxa de resfriamento/aquecimento, do aço rápido (HSS) AISI M2, após o processo de tratamento criogênico profundo. Para uma análise mais aprofundada, as variações na microestrutura, propriedades mecânicas (dureza, microdureza e tenacidade) e propriedades tribológicas (perda de massa) foram investigadas.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais e tratamentos térmicos

Utilizou-se uma barra de aço AISI M2 com seção transversal de diâmetro $\frac{5}{8}$ " que foi usinada para a obtenção de corpos no formato charpy (10 x 10 x 55 mm, sem entalhe), conforme a norma ASTM E23.

As amostras foram austenitizadas em 1200 °C e resfriadas em óleo, antes de serem submetidas ao tratamento criogênico (DCT), conforme descrito na Tabela 1. Após o DCT foi realizado um duplo revenido de 2 horas cada na temperatura de 550 °C.

Tabela 1 - Parâmetros dos tratamentos térmicos utilizados neste estudo

Tratamento Térmico							
Rota	Têmpera		DCT		Revenido		
	Austenitização T (°C)	Resfriamento	Taxa de Resfriamento	Tempo	Qtd	T (°C)	Tempo
0,5°C	1200		0,5 °C/min	24h	2	550	2h
1,67°C	1200	Em óleo	1,67 °C/min	24h	2	550	2h
I.D.	1200		I.D.	24h	2	550	2h
SDCT	1200		*		2	550	2h

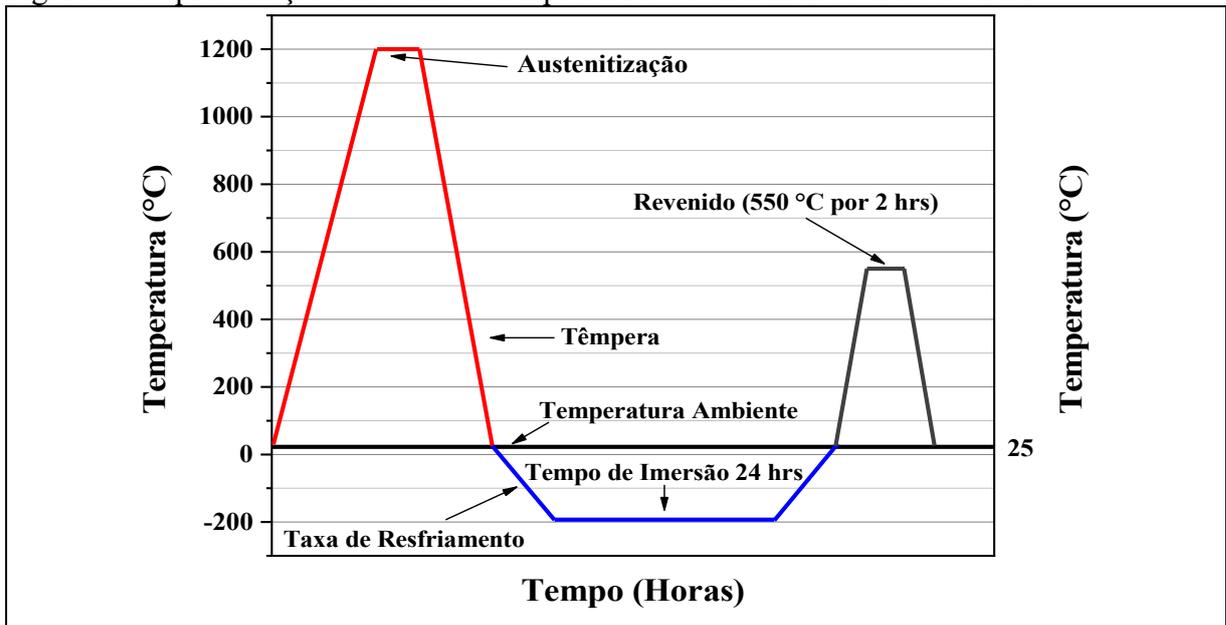
Nota: * Sem tratamento DCT. Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

O tratamento criogênico foi realizado utilizando um protótipo para DCT desenvolvido pelo autor, apresentado no anexo A. O equipamento desenvolvido constitui de uma câmara criogênica composta de materiais isolantes termicamente, no seu interior foi adicionado um material com boa resistência térmica para que as amostras fiquem envoltas no mesmo, dessa forma, ocorre uma troca de calor homogênea e por condução térmica.

A temperatura foi controlada utilizando um termômetro da marca MASTECH MS6511, conectado a um computador para maior controle dos dados, também foi utilizado um termopar tipo k centralizado no interior da câmara criogênica.

A Figura 1 ilustra a sequência em que os tratamentos térmicos foram realizados e as principais temperaturas utilizadas para austenitização, revenido e DCT.

Figura 1 - Representação das rotas de temperaturas de tratamentos estabelecidas



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

2.2 Análises

2.2.1 Análise química

A composição das amostras foi obtida pela técnica de Emissão Óptica por Centelha (S-OES) utilizando-se o equipamento B2 ADVANCED da marca Anacom. A Tabela 2 apresenta os resultados comparados com os dados descritos *ASM Metals Handbook Desk edition* (GAUTHIER; DARRAGH; BARDES *et al.*, 1998).

Tabela 2 – Composição química das amostras do aço rápido AISI M2

AISI M2	C	Si	Cr	V	W	Mo
Amostras	0,82	0,51	3,91	1,83	7,85	4,72
Referência						
Gauthier;	0,78-0,88;					
Darragh; Bardes	0,95-1,05	0,20-0,45	3,75-4,50	1,75-2,20	5,50-6,75	4,50-5,50
<i>et al.</i> (1998)						

Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

2.2.2 Microscopia Óptica (MO)

Para análise em microscopia óptica (MO) as amostras foram preparadas seguindo o procedimento padrão: cortadas, embutidas em baquelite e lixadas com lixas com granulometria entre 120 e 3000 grãos/pol². Posteriormente foram polidas com pasta diamantada de 9, 3 e 1 μm. O ataque químico foi realizado com nital 3% por 90 segundos seguido de secagem em álcool etílico e secagem com ar quente forçado.

As análises por MO foi realizada no microscópio Raman da marca Horiba Scientific, do modelo Xplora Plus. Foi medido o tamanho de grão segundo a norma ASTM-E112 (2013), onde o tamanho de grão foi calculado pelo método de interceptação linear com auxílio do software ImageJ (para contagem de pontos).

A Equação (1), Equação (2) e Equação (3) foram utilizadas para determinar o tamanho de grão ASTM. Estas equações facilitam a análise por serem utilizadas medidas (SI) em milímetros e já possuem correção de magnificação.

$$\bar{N}_L = \frac{N_i \cdot M}{L} \quad \text{Equação (1)}$$

$$\bar{l} = \frac{1}{\bar{N}_L} \quad \text{Equação (2)}$$

$$G = (-6,643856 \cdot \log_{10} \bar{l}) - 3,288 \quad \text{Equação (3)}$$

Onde,

\bar{N}_L é o número de interceptações e cruzamentos contados no campo;

N_i é o número total de intercepções;

L é o comprimento total da linha de teste do campo (mm);

M é a magnificação;

\bar{l} é o valor médio de intercepção linear (mm);

G é o tamanho de grão ASTM.

A técnica de microscopia óptica também foi utilizada para verificar a densidade dos grãos e carbeto. Com auxílio de análise estatística, pode-se verificar a probabilidade de

incidência de determinado tamanho de grão ou carbeta presente. A análise foi realizada utilizando o software Image J, considerando a magnificação das imagens analisadas, anexo B.

2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Após ensaio de impacto Charpy foram investigados os mecanismos de fratura utilizando-se o microscópio marca Zeiss, modelo EVO MA10, com a função de detecção de sinal por elétrons secundários (SE). Além disso, a microestrutura das amostras também foi analisada utilizando as mesmas amostras preparadas para MO.

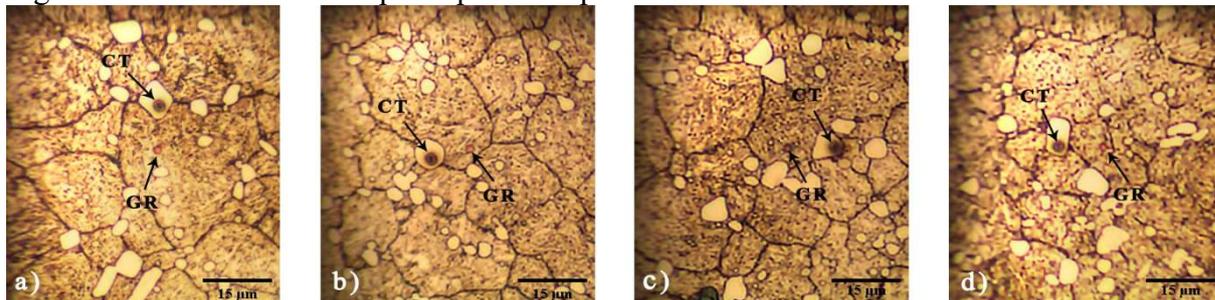
2.2.4 Difração de Raios X (XRD)

Para a identificação das fases presentes, a análise XRD foi realizada com o difratômetro Bruker Kappa APEX II CCD, e ângulo θ - 2θ entre 30° a 90° . A identificação das fases foi realizada usando referências do banco de dados COD (DAY *et al.*, 2022).

2.2.5 Espectroscopia Raman

Foi utilizado o microscópio Raman da marca Horiba Scientific, do modelo Xplora Plus. Foi utilizado um feixe de laser com comprimento de onda de 532 nm e 785 nm com tempo de 10 segundos por varredura, onde foram feitas cinco varreduras por amostra. Também foram realizadas varreduras nos carbeto primários, maiores que $5\ \mu\text{m}$, presentes nas amostras. A Figura 2 demonstra como foram realizadas as varreduras nos carbeto e nos grãos das amostras.

Figura 2 - Pontos analisados por espectroscopia Raman 532 nm

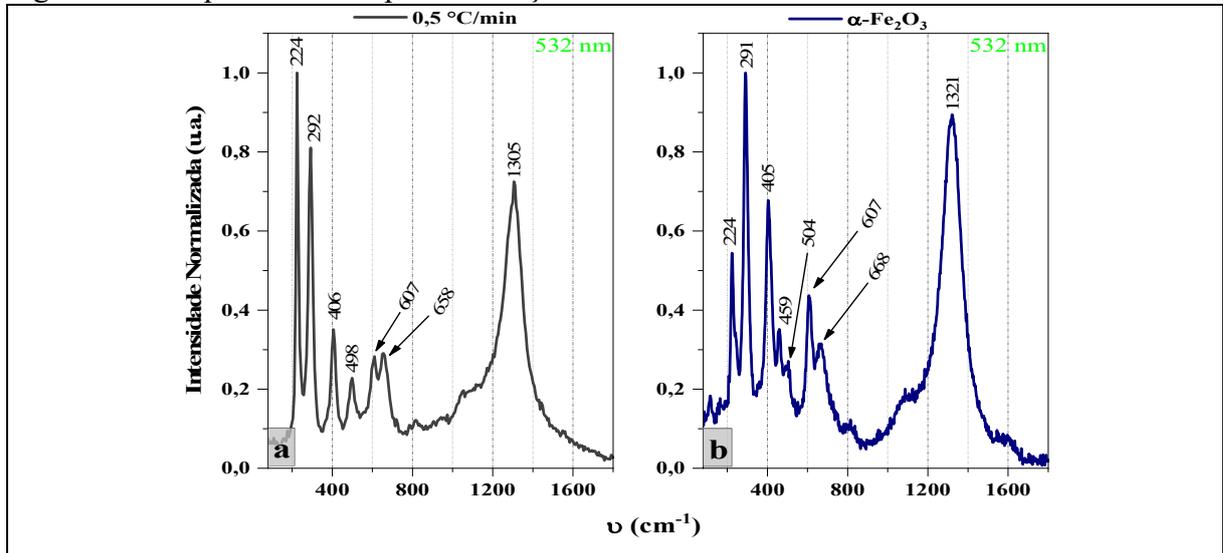


Nota: CT – Carbeta, GR - Grão. (a) DCT a $0,5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$; (b) DCT a $1,67\ ^\circ\text{C}/\text{min}$; (c) DCT por imersão direta; (d) amostra sem tratamento DCT. Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

A Figura 3 apresenta o espectro Raman com espalhamento de luz, 532 nm da amostra tratada com uma taxa de refrigeração de $0,5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ em relação ao espectro do mineral hematita, onde se percebe a presença deste mineral em diversos modos vibracionais na amostra.

O espectro Raman do mineral hematita foi retirado do banco de dados do projeto SOLSA (EL MENDILI, 2017), esta plataforma disponibiliza uma variedade de espectros de diversos minerais.

Figura 3 - Comparativo do espectro do aço AISI M2 com o mineral Hematita



Nota: (a) espectro Raman da amostra tratada com taxa de refrigeração a 0,5 °C/min. (b) espectro do mineral Hematita, adaptado de El Mendili (2017). Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

2.3 Ensaios Mecânicos

2.3.1 Dureza Rockwell C

Foram realizadas cinco leituras de dureza em diferentes pontos para se obter o valor médio da dureza de cada amostra utilizando-se durômetro analógico TIME GROUP TH500. A carga aplicada foi de 150 kgf e tempo de permanência de 10 s.

2.3.2 Microdureza Vickers

Foi realizado o ensaio mecânico de microdureza na escala Vickers (HV) com o equipamento da marca Buehler modelo MicroMet 6010. A carga utilizada foi de 1,0 kg com tempo de permanência de 10 segundos por indentação, foram realizadas cinco repetições para cada amostra em diferentes regiões, este teste foi executado após os tratamentos térmicos.

2.3.3 Ensaio de Impacto (Charpy)

Os ensaios de impacto foram realizados conforme a norma ASTM-E23 (2018), utilizando-se amostras sem entalhe e equipamento VEB Werkstoffprüfmaschinen Leipzig, empregando-se cinco corpos de prova para cada uma das rotas estudadas neste trabalho.

2.3.4 Ensaio de Desgaste Abrasivo

Para o ensaio de desgaste foi utilizado o equipamento Phoenix Tribology, modelo TE 53 SLIM. A Figura 4 apresenta a configuração do equipamento conforme os procedimentos descritos na norma ASTM-G77 (2017).

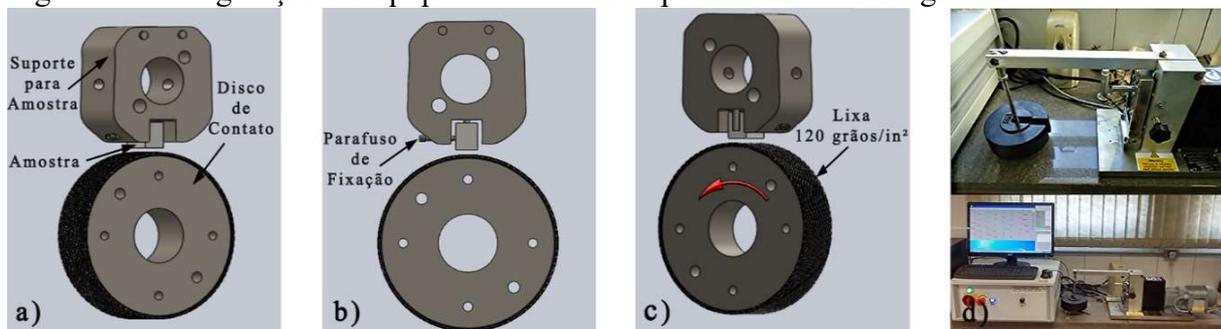
Os parâmetros utilizados foram: 400 ciclos; lixa 120 grãos/in²; 100 rpm; sem lubrificação. Nos testes foram aplicadas cargas de 5 kgf e utilizando o sistema de multiplicação do próprio equipamento, aplicou-se 287 N de carga na amostra. Também foram realizados testes com carga de 2 kgf. O ensaio foi do tipo Bloco sobre anel, com as amostras sendo friccionadas contra um cilindro em movimento.

As amostras foram cortadas com 12,7 mm de comprimento e submetidas ao teste de desgaste abrasivo. A análise dos resultados foi determinada pela perda de massa das amostras, bem como descrito pela Equação (4), onde foi utilizando uma balança de precisão de pesagem eletrônica da marca Schimadzu com resolução de 0,1 mg.

$$pm = 100. \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right)$$

Equação (4)

Figura 4 - Configuração do equipamento utilizado para o ensaio de desgaste



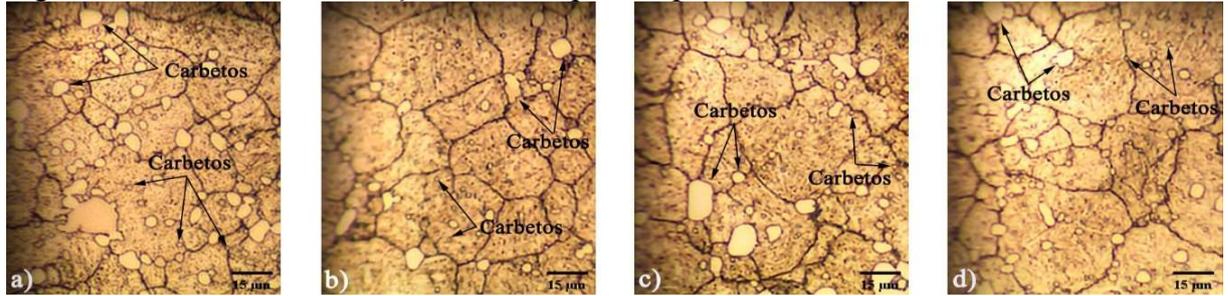
Nota: Conjunto do suporte com amostra e disco de contato com lixa. (a - b) vista posterior; (c) vista frontal. (d) equipamento utilizado, adaptado de Parcianello (2016) e Fantineli (2015). Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

3 RESULTADOS

3.1 Microestrutura

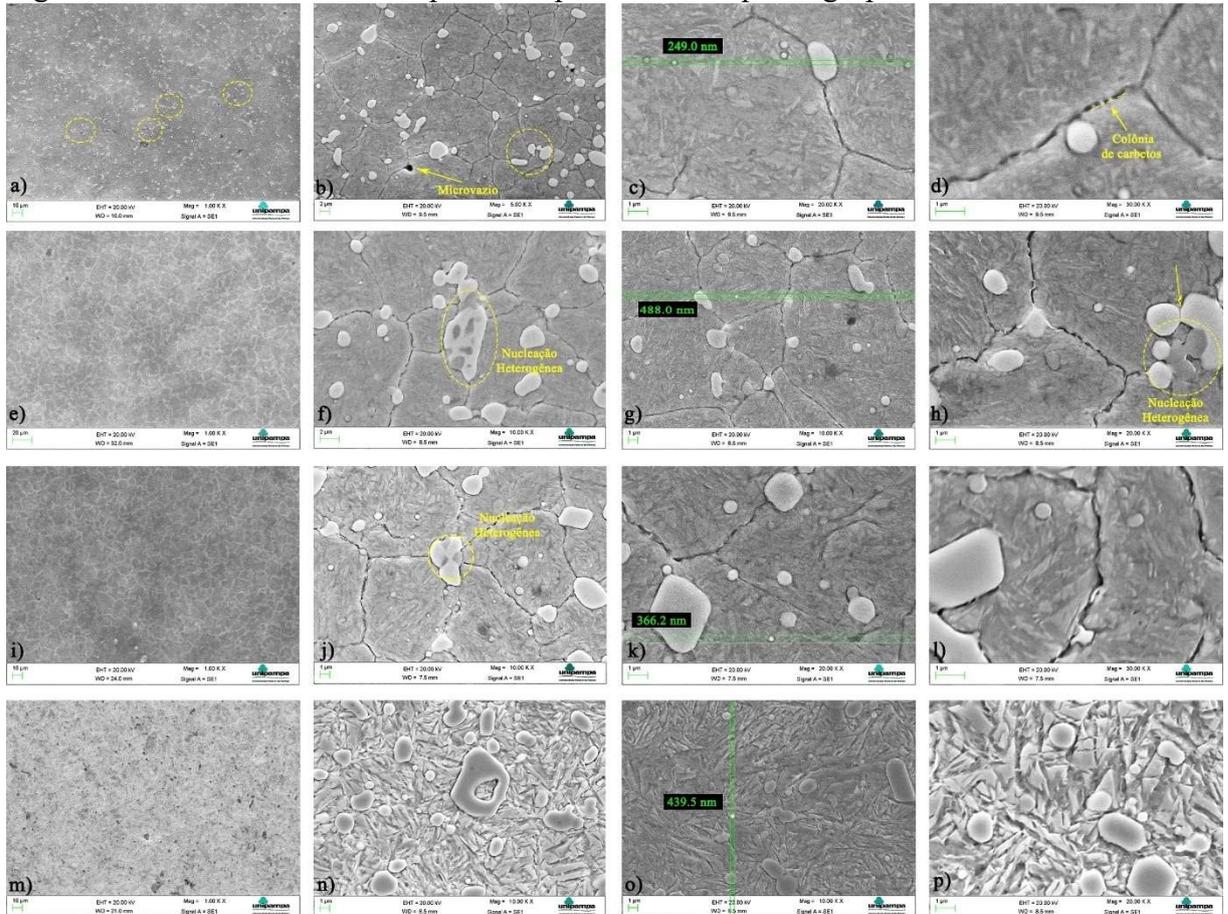
As microestruturas da Figura 5 revelam a presença de carbeto presentes nos contornos de grãos (ASTM G = 9). A Figura 6 apresenta imagens em SEM.

Figura 5 - Microestrutura do aço AISI M2 após têmpera, DCT e revenido



Nota: Ataque: Nital 3%. Microscopia óptica (1000x). (a) DCT a 0,5 °C/min; (b) DCT a 1,67 °C/min; (c) DCT por imersão direta; (d) amostra sem tratamento DCT. Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Figura 6 - Microestrutura obtida por SEM para todos os quatro grupos amostrais



Nota: Ataque: Nital 3%. (a-d) DCT a 0,5 °C/min; (e-h) DCT a 1,67 °C/min; (i-l) DCT por imersão direta; (m-p) amostra sem tratamento DCT. Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

As micrografias da Figura 6 mostram a precipitação de carbeto fino dentro da matriz de martensita, bem como a presença de nanocarbeto entre os contornos de grãos. Além disso, observa-se uma precipitação densa de carbeto esférico MC ($M = V$), M_6C ($M = Fe, Mo, W$), M_7C_3 ($M = Cr$), M_2C ($M = Fe, Mo, W$) e $M_{23}C_6$ ($M = Fe, Cr$). Os carbeto MC, M_6C , M_7C_3 e M_2C são carbeto primários e $M_{23}C_6$ são carbeto secundários (JOVIČEVIĆ-KLUG; JOVIČEVIĆ-KLUG; *et al.*, 2020; JOVIČEVIĆ-KLUG; PUŠ; JOVIČEVIĆ-KLUG *et al.*, 2022).

As amostras DCT apresentam os carbeto distribuídos de forma mais homogênea. Os carbeto mais grossos estão situados ao longo dos limites das ripas de martensita e nos contornos dos grãos, enquanto os carbeto fino também estão dispersos nas ripas de martensita (KIM *et al.*, 2001). Conforme a Figura 6d, os contornos de grão também são enriquecidos com carbeto na forma de colônias.

Uma mudança significativa para todas as amostras analisadas é que a microestrutura das amostras tratadas com DCT, Figura 6(a,b,c,d,e,f,g,h,l), mostra uma estrutura de martensita mais fina em comparação com as amostras com CHT Figura 6(m,n,p). O menor tamanho das ripas de martensita é promovido pela deformação plástica, resultante da transformação de austenita em martensita a baixas temperaturas (KUMAR, 2017; LEE *et al.*, 2002).

Além disso, o limite de grão entre dois carbeto coalescentes do mesmo tipo também é alterado pelo DCT devido à estrutura homogeneizada e distribuição de elementos de liga, o limite de grão foi marcado por uma seta na Figura 6h.

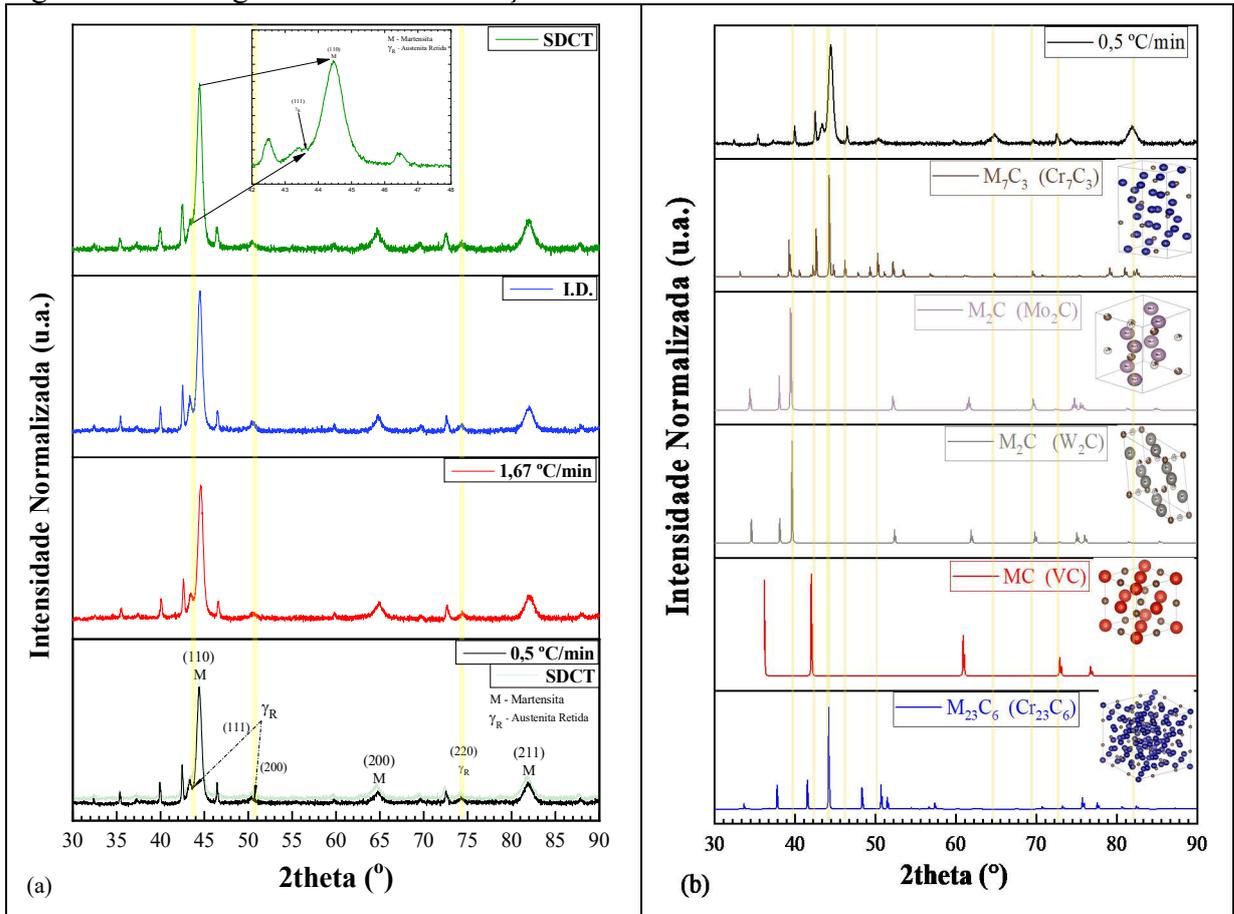
A partir da avaliação microestrutural, pode-se também descrever o mecanismo de crescimento dos carbeto secundários. Os aglomerados observados nas amostras CHT e DCT mostram a presença de dois tipos de carbeto; carbeto claro e escuro que correspondem a composições químicas mais pesadas e mais leves, respectivamente.

É visível que a nucleação e o crescimento heterogêneos estão presentes para ambos os carbeto, Figura 6(f,h,j). A possibilidade de carbeto mais leves nuclearem subsequentemente aos carbeto mais pesados foi relatada no para HSS, semelhantes (INOUE *et al.*, 1980).

O comportamento também se correlaciona com a formação de carbeto estáveis a partir dos carbeto existentes, anteriormente, com diferentes teores de carbono (LIU *et al.*, 2017). Os aglomerados de carbeto com nucleação heterogênea que se correlacionam com a sua forma e distribuição dos para a decomposição de carbeto M_2C em carbeto M_6C e MC, relatado por pesquisas anteriores (PAN *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2017).

Os resultados de XRD são fornecidos na Figura 7. Observa-se ampliações dos picos nas posições características da austenita e da martensita na Figura 7a, (JATCZAK, 1980).

Figura 7 - Difratoograma de raio-X do aço AISI M2

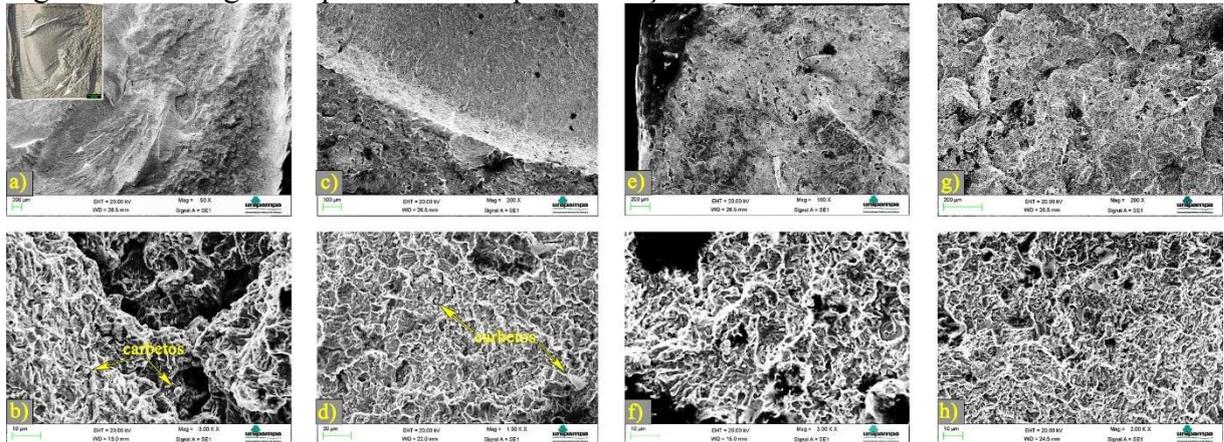


Nota: (a) XRD para todos os aços analisados tratados com suas respectivas taxas de refrigeração/aquecimento. (b) identificação dos carbetos, tendo como referências o banco de dados COD (2022).
 Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

A partir da comparação das amostras tratados com DCT e CHT, não fica claro se a quantidade de austenita retida nos aços com DCT é menor, em comparação com as amostras SDCT, o que pode ser visto em ambas as posições dos picos característicos de austenita na Figura 7a. No entanto, percebe-se uma pequena diferença no plano (111), em relação às amostras com e sem DCT.

A análise de fratura das amostras após o teste de impacto Charpy do aço AISI M2, Figura 8, indica que o DCT geralmente promove uma superfície de clivagem mais plana, Figura 8a, que se correlaciona com a estrutura de martensita refinada após DCT. Como resultado, a expansão da trinca também difere, onde a trinca é mais direta para as amostras CHT, Figura 8g, enquanto para a amostra DCT as trincas apresentam maior grau de ramificação.

Figura 8 - Fractografia após teste de impacto do aço AISI M2

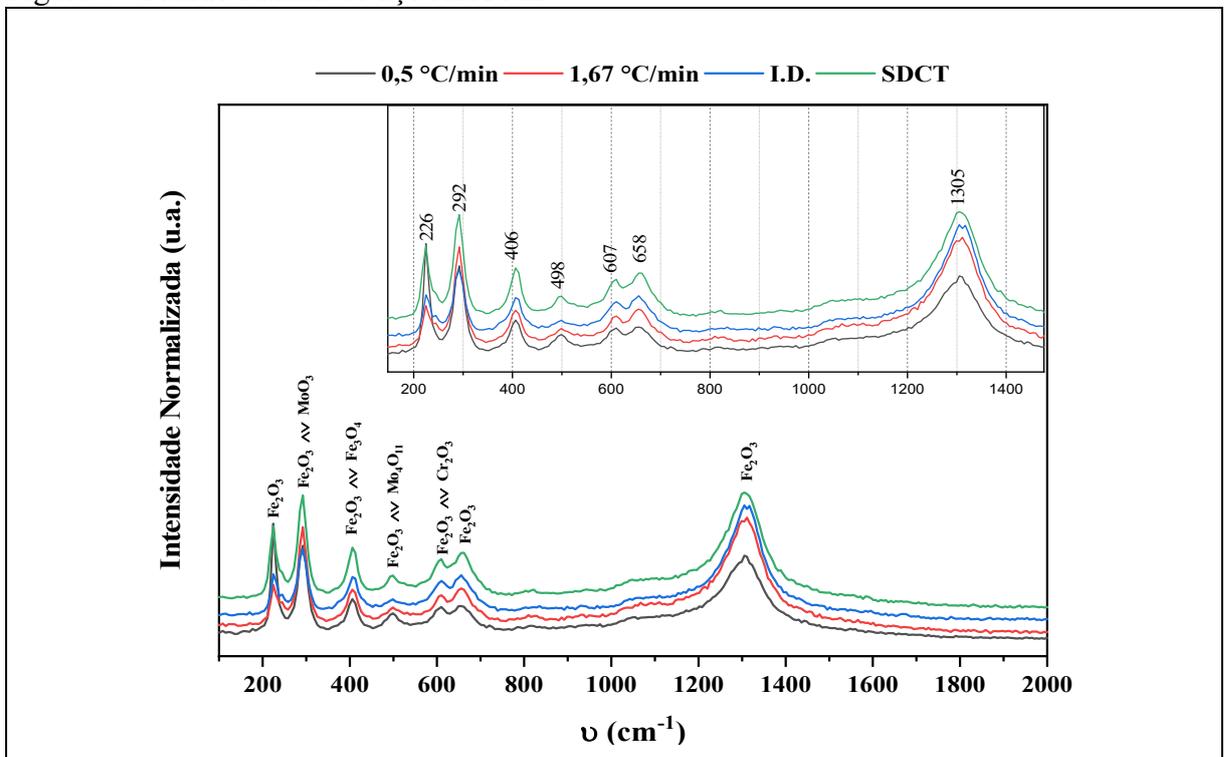


Nota: (a,b) DCT a 0,5 °C/min; (c,d) DCT a 1,67 °C/min; (e,f) DCT por imersão direta; (g,h) amostra sem tratamento DCT. Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

3.1.1 Espectroscopia Raman

A Figura 9 apresenta o espectro Raman das quatro rotas estudadas nesta pesquisa, onde foram realizados ajustes de curvas pelo método de Lorentz, dessa forma o ajuste foi determinado considerando um coeficiente de determinação $R^2 = 0,981$ com 35 interações.

Figura 9 - Padrão Raman do aço AISI M2



Nota: ^ símbolo (e); v símbolo (ou). Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

A hematita apresenta uma característica pouco ferromagnética. Desta forma, ela deve demonstrar um sinal intenso em 1320 cm^{-1} . Além disso, ela possui sete modos ativos no espectro Raman que são 225 cm^{-1} ; 247 cm^{-1} ; 293 cm^{-1} ; 299 cm^{-1} ; 412 cm^{-1} ; 498 cm^{-1} e 613 cm^{-1} .

Na Figura 9 não foram realizados ajustes de curvas Lorentzianas (CHAMRITSKI *et al.*, 2005; DE FARIA *et al.*, 1997). Assim, os resultados não são conclusivos quanto a presença da hematita, mesmo havendo uma semelhança nos módulos vibracionais da amostra. Isso ocorre porque a hematita apresenta modos vibracionais mais intensos, mesmo quando a sua concentração é menor relativamente a outros óxidos (LETTI, 2013; THIBEAU *et al.*, 1978).

Conforme Mannrich (2018), percebe-se que grande parte dos modos vibracionais são característicos de óxido de ferro (Fe_2O_3) com a presença de um material misto, sugere-se que seja de óxidos de molibdênio MoO_3 no sistema cristalino ortorrômbico, que foi detectado na banda Raman 292 cm^{-1} ; Mo_4O_{11} também no sistema cristalino ortorrômbico com banda Raman 498 cm^{-1} este pico está relacionado (*fase Magneli*) com defeito de oxigênio (DE FARIA; VENÂNCIO SILVA; DE OLIVEIRA, 1997; DIETERLE *et al.*, 2002; DILAWARY *et al.*, 2018; MARCIUŠ *et al.*, 2012). Também há indícios de óxido de cromo Cr_2O_3 na banda Raman de aproximadamente 609 cm^{-1} , esta dispersão Raman é relativamente fraca (WANG *et al.*, 2004).

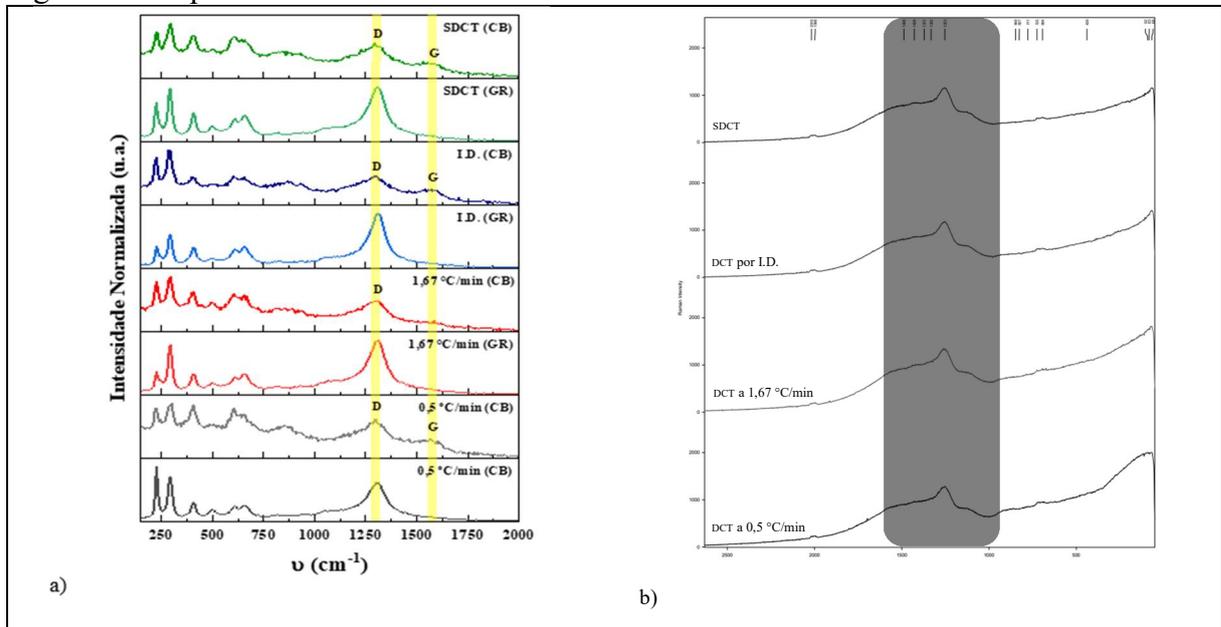
A Figura 10 apresenta um comparativo dos espectros Raman entre os grãos e carbetos primários presentes nas amostras. Esta análise apresentou sinais das bandas D do carbono em todas as situações, contudo, sugere-se que a caracterização da banda D possa estar sobreposta devido a sua largura, já que a banda de 1305 cm^{-1} foi previamente identificada com características de hematita. Entretanto, foi somente identificado sinais fracos da banda G do carbono na análise em que as zonas irradiadas pelo feixe de laser foram de carbetos.

Devido a imperfeições durante o foco do laser, podem ter ocorrido dispersão da luz coletada pelo espectro, onde os planos apresentavam pequenos zonas claras e escuros pode ter sido alterada, produzindo uma má resolução de sinal gerando ruído independente do grau de grafitação do material, isso pode explicar o sinal da banda G do carbono gerado somente na análise de carbetos na Figura 10.

Entretanto, o perfil de distribuições desordenadas do carbono e a presença de Fe_2O_3 pode estar associado a espalhamento de luz do feixe de laser, tendo em vista que a potência utilizada que foi de 100mW para poder gerar o espectro, isso causou danos na amostra. Assim, os átomos de Fe são removidos e os átomos de C podem recombinar-se facilmente no meio das

zonas irradiadas, enquanto a formação de C cristalino nas bordas é menos provável devido à menor influência do laser (KIETZIG *et al.*, 2009; RAILLARD *et al.*, 2012).

Figura 10 - Espectro Raman nas bandas D e G do carbono



Nota: (GR) grãos interceptados; (CB) carbetos interceptados. Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

A posição e o espalhamento de luz da linha G está relacionada ao modo E_{2g} de grafite sp^2 , enquanto a linha D é devida à desordem com sítios de carbono amorfo sp^3 . Esses espectros assimétricos resultam da sobreposição de duas bandas amplas em aproximadamente 1380cm^{-1} e 1550cm^{-1} . Os chamados picos de desordem (D) e grafite (G) são típicos do carbono amorfo e semelhantes a diamantes. A análise de Raman com espalhamento de luz com laser 785nm , Figura 10b, não apresentou variações significativas, demonstrando somente as bandas D e G do carbono (CUESTA *et al.*, 1994; DILLON *et al.*, 1984; MORENO-BARCENAS *et al.*, 2018; TUINSTRA *et al.*, 1970).

3.2 Ensaios Mecânicos

3.2.1 Dureza Rockwell C

A Tabela 3 e a Figura 11 apresentam os resultados das médias de dureza Rockwell-C, desvio padrão (DP), coeficiente de variação (CV) e porcentagem de aumento de dureza das amostras tratadas com DCT em relação às amostras com tratamento convencional.

Percebe-se que o coeficiente de variação é muito baixo, significando que os resultados das médias são representativos e o desvio padrão nos mostra que os dados estão com uma

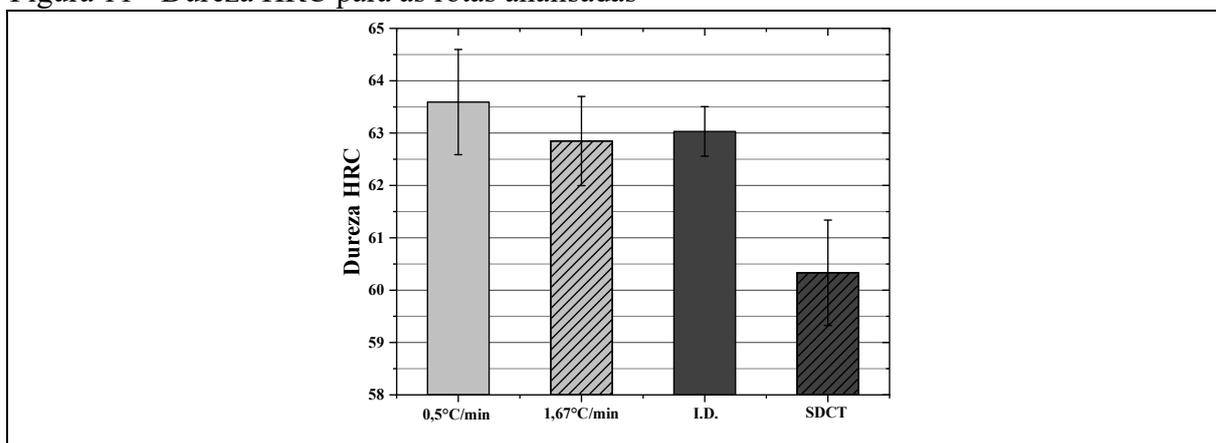
variação muito pequena nas médias. Ainda no que se refere, podemos notar que o melhor resultado de dureza HRC foi obtido pela amostra tratada com DCT na taxa de resfriamento de 0,5 °C/min, com uma melhora na dureza de 5,40%.

Tabela 3 - Resultado de dureza HRC

Rotas	Média (HRC)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação	% de aumento de dureza em relação à amostra SDCT
0,5 °C/min	63,59	1,0041	1,57%	5,40%
1,67 °C/min	62,84	0,8513	1,35%	4,17%
I.D.	63,03	0,4734	0,75%	4,48%
SDCT	60,33	1,0065	1,66%	-

Fonte: Mengotti *et al.* (2019)

Figura 11 - Dureza HRC para as rotas analisadas



Fonte: Mengotti; da Silva; Leonardi *et al.* (2019)

Observa-se que todas as amostras tratadas com DCT obtiveram um aumento de dureza em relação às amostras não tratadas com DCT. Os resultados de dureza HRC apresentaram uma distribuição normal no teste de Shapiro-Wilk. Foi realizado a análise de variância (ANOVA) para validar se alteração estatística por influência do DCT. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos pelo teste da ANOVA, onde podemos perceber que o teste de Fisher apresenta uma probabilidade menor do que 5%, $P = 0,0092\%$, demonstrando que existe diferença significativa em pelo menos um dos casos.

A Tabela 5 apresenta o teste de Tukey utilizado para verificar quais tratamentos apresentaram diferença significativa. Percebe-se que todas as amostras tratadas com o DCT possuem diferença significativa em relação aos tratamentos térmicos convencionais.

Tabela 4 - ANOVA do teste de dureza HRC

Causas de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	F	P
0,5 °C/min	3	31,44	10,48	14,11	0,0092%
1,67 °C/min					
I.D.					
SDCT					
Erro	16	11,89	0,74		
Total	19	43,32			

Fonte: Mengotti; da Silva; Leonardi *et al.* (2019)

Tabela 5 - Teste estatístico de Tukey para dureza HRC

	0,5 °C/min	1,67 °C/min	I.D.	SDCT
0,5 °C/min	-	0,5375	0,7362	0,0001
1,67 °C/min	1,9310	-	0,9863	0,0014
I.D.	1,4530	0,4775	-	0,0007
SDCT	8,4590	6,5290	7,0060	-

Fonte: Mengotti; da Silva; Leonardi *et al.* (2019)

3.2.2 Microdureza Vickers

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos no ensaio de microdureza HV, os conceitos dos resultados foram descritos no item anterior, da seção 3.2.1. Podemos notar, novamente, que todas as amostras tratadas com DCT obtiveram melhores resultados no teste de microdureza Vickers em relação às amostras que não foram tratadas com DCT, sendo as rotas: 1,67 °C/min, com uma porcentagem de melhora de 2,21% e I.D. com uma porcentagem de melhora de 2,02%.

Tabela 6 - Resultado de Microdureza HV₁

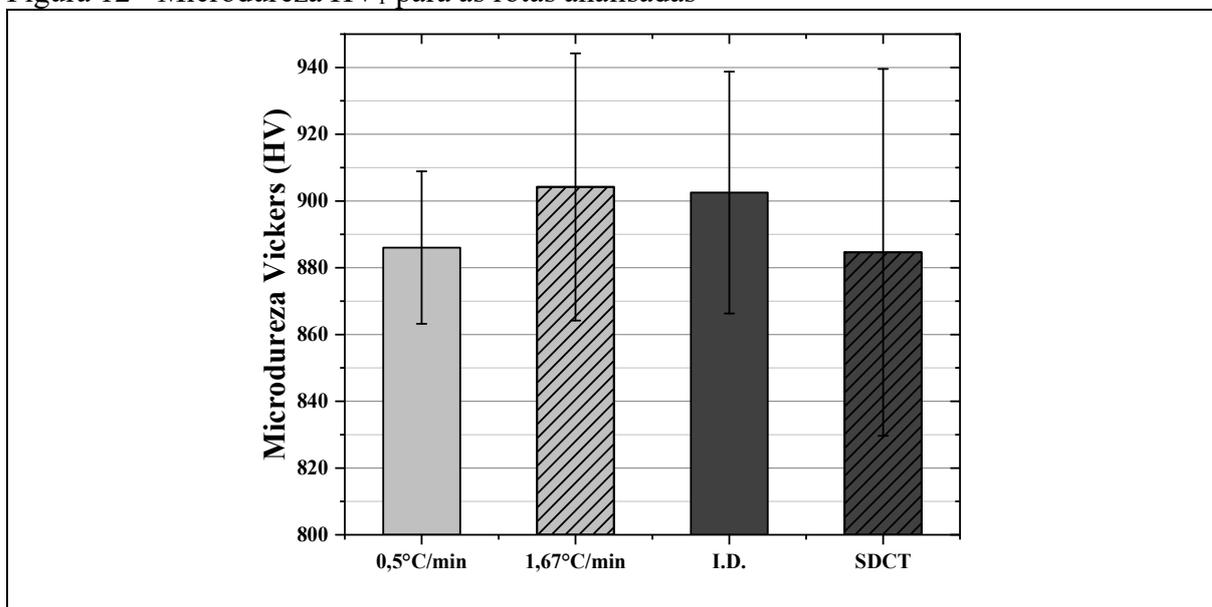
Rotas	Média (HV ₁)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação	% de aumento de microdureza em relação à amostra SDCT
0,5 °C/min	886,05	22,86	2,58%	0,16%
1,67 °C/min	904,21	40,02	4,43%	2,21%
I.D.	902,52	36,24	4,02%	2,02%
SDCT	884,63	54,95	6,21%	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Os dados possuem uma distribuição normal, pelo teste de Shapiro-Wilk. No entanto, foi realizado a análise de variância (ANOVA) onde foi constatado no teste de Fisher uma probabilidade de significância maior do que 5%. Logo, do ponto de vista estatístico, não há diferença significativa entre os resultados.

Na Figura 12 podemos visualizar o comportamento de dureza para cada rota estudada. Contudo, o DP para todos os casos foi elevado, principalmente para a amostra SDCT, como o CV foi baixo, a média dos resultados é representativa.

Figura 12 - Microdureza HV₁ para as rotas analisadas



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

3.2.3 Ensaio de Impacto (Charpy)

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos no ensaio de impacto Charpy. A rota por imersão direta (I.D.) apresentou os menores valores entre as rotas estudadas, com valores 17% inferiores em relação às amostras sem DCT. Por outro lado, para as rotas submetidas ao DCT, houve uma melhora considerável na tenacidade, chegando a mais de 32% para as amostras tratadas numa taxa de resfriamento de 0,5 °C/min.

Tabela 7 - Resultado de ensaio de impacto (Charpy)

Rotas	Média (J)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação	% de aumento de tenacidade em relação à amostra SDCT
0,5 °C/min	37,07	6,26	16,88%	32,63%
1,67 °C/min	34,52	6,80	19,70%	23,51%
I.D.	23,11	2,97	12,85%	-17,33%
SDCT	27,95	4,10	14,68%	-

Fonte: Mengotti; da Silva; Leonardi *et al.* (2019)

A Tabela 8 apresenta a análise de variância para o ensaio de impacto Charpy, tendo em vista que os dados apresentam uma distribuição normal, onde podemos perceber que o teste de Fisher apresenta uma probabilidade menor do que 5% ($P = 0,27\%$), demonstrando que em pelo menos um dos casos, que foram expostos, existe diferença significativa dos resultados.

Tabela 8 - ANOVA para ensaio de impacto (Charpy)

Causas de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	F	P
0,5 °C/min					
1,67 °C/min					
I.D.	3	602,05	200,68		
SDCT				7,23	0,27%
Erro	16	444,13	27,76		
Total	19	1046,18			

Fonte: Mengotti; da Silva; Leonardi *et al.* (2019)

O teste de Tukey para o ensaio Charpy (Tabela 9) demonstra que as amostras tratadas com DCT em taxas de resfriamento/aquecimento de 0,5 °C/min ou 1,67 °C/min apresentaram uma diferença significativa relativamente às amostras submetidas ao DCT por imersão direta.

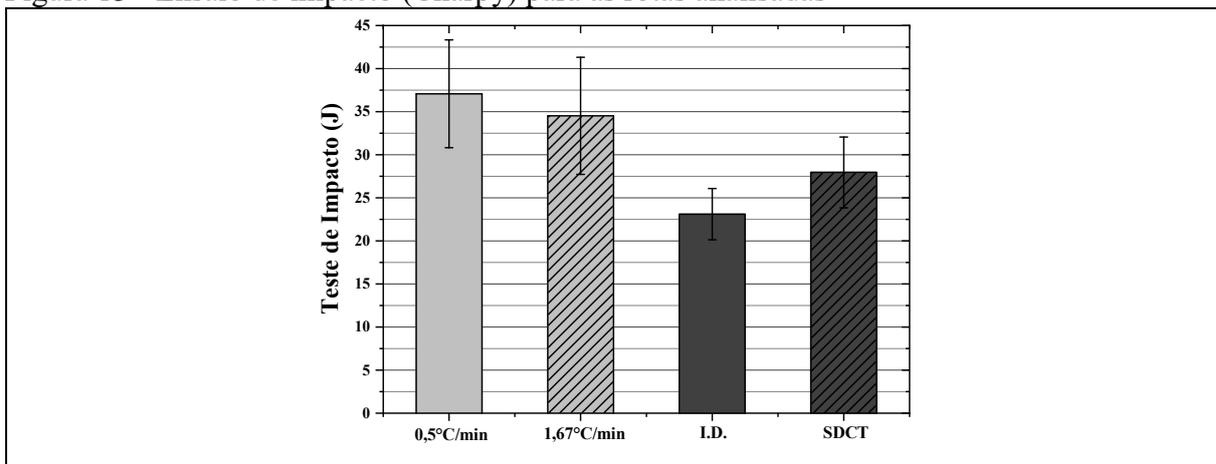
Tabela 9 - Teste estatístico de Tukey para ensaio Charpy

	0,5 °C/min	1,67 °C/min	I.D.	SDCT
0,5 °C/min	-	0,8688	0,0035	0,0633
1,67 °C/min	1,0820	-	0,0164	0,2391
I.D.	5,9270	4,8450	-	0,4862
SDCT	3,8710	2,7890	2,0560	-

Fonte: Mengotti; da Silva; Leonardi *et al.* (2019)

A Figura 13 demonstra a quantidade de energia absorvida por cada grupo de amostras nas suas respectivas rotas. Nesta análise, percebe-se que o desvio padrão foi relativamente baixo em todos os casos.

Figura 13 - Ensaio de impacto (Charpy) para as rotas analisadas



Fonte: Mengotti; da Silva; Leonardi *et al.* (2019)

3.2.4 Ensaio de Desgaste Abrasivo

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos no ensaio de desgaste com carga de 5 kgf. A perda de massa foi menor em todas as amostras submetidas ao DCT, sendo a rota com taxa de resfriamento de 0,5 °C/min a que apresentou o melhor desempenho

No teste estatístico de normalidade de Jarque-Bera, os dados apresentaram uma distribuição normal para todas as rotas. Contudo, a análise de variância (ANOVA) revelou uma probabilidade de significância superior a 5% no teste de Fisher, indicando que, do ponto de vista estatístico, não há diferença entre os resultados.

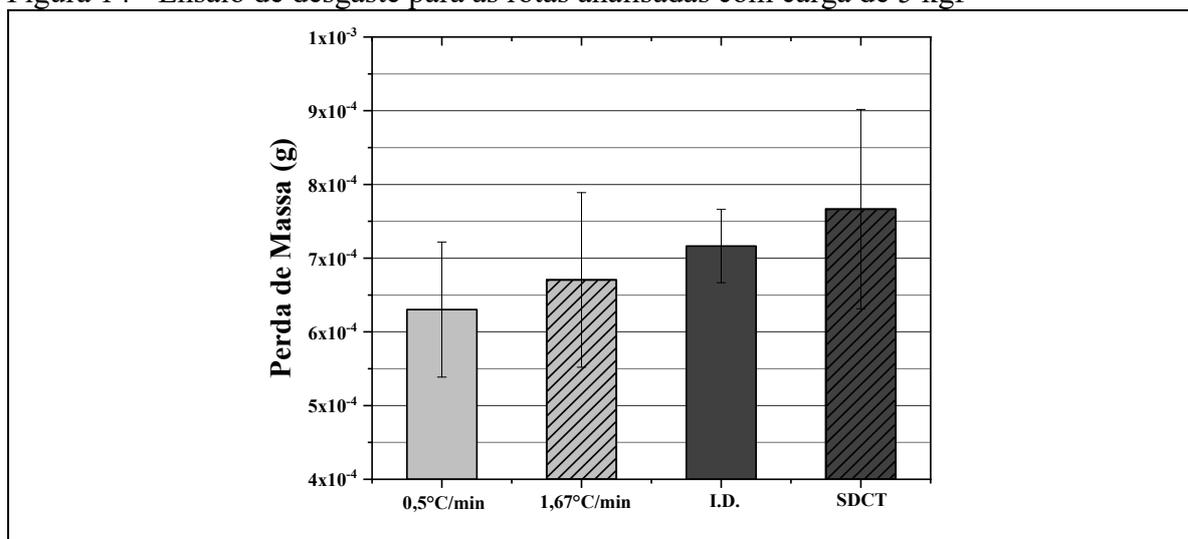
Tabela 10 - Resultado do ensaio de desgaste

Rotas	Média (mg)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação	% de perda de massa em relação à amostra SDCT
0,5 °C/min	0,63	$9,16 \times 10^{-5}$	14,53%	-17,78%
1,67 °C/min	0,67	$1,18 \times 10^{-4}$	17,66%	-12,53%
I.D.	0,71	$4,97 \times 10^{-5}$	6,94%	-6,53%
SDCT	0,76	$1,35 \times 10^{-4}$	17,64%	-

Fonte: Mengotti; da Silva; Leonardi *et al.* (2019)

Na Figura 14 observa-se que as amostras tratadas com o DCT obtiveram melhor desempenho no ensaio de desgaste em relação às amostras que não foram tratadas, sendo que as amostras tratadas na rota com 0,5 °C/min apresentam a menor perda de massa.

Figura 14 - Ensaio de desgaste para as rotas analisadas com carga de 5 kgf



Fonte: Mengotti; da Silva; Leonardi *et al.* (2019)

4 DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

4.1 Caracterização Microestrutural

A partir da análise por microscopia óptica das amostras do aço AISI M2, foi observado uma forte presença de partículas de carbeto na matriz martensítica. Na microscopia óptica, demonstrada na Figura 5, os carbetos primários podem ser facilmente identificados como manchas claras no fundo da matriz martensítica.

Nos difratogramas da Figura 7 e na análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura da Figura 6, percebe-se uma precipitação densa de carbetos esféricos MC ($M = V$), M_6C ($M = Fe, Mo, W$), M_7C_3 ($M = Cr$), M_2C ($M = Fe, Mo, W$) e $M_{23}C_6$ ($M = Fe, Cr$), onde os carbetos MC, M_6C , M_7C_3 e M_2C são carbetos primários e $M_{23}C_6$ são carbetos secundários (JOVIČEVIĆ-KLUG; JOVIČEVIĆ-KLUG; PODGORNIK, 2020; JOVIČEVIĆ-KLUG; PUŠ; JOVIČEVIĆ-KLUG *et al.*, 2022).

Os carbetos também parecem ser mais esféricos nas amostras tratadas com DCT. Este pode ser um fator muito importante, uma vez que carbetos mais uniformes e esféricos resultam em dureza uniforme, essencial em aplicações de aços para ferramentas (KONESHLOU *et al.*, 2011).

Nas amostras tratadas com uma taxa de refrigeração/aquecimento a 0,5 °C/min e 1,67 °C/min, percebe-se um aumento significativo na quantidade de carbetos, provavelmente devido à transformação da austenita retida em martensita que leva a uma maior precipitação de carbetos durante o revenido (KONESHLOU; MESHINCHI ASL; KHOMAMIZADEH, 2011).

Conforme Paulin (1993), com base nos resultados relatados na sua pesquisa, ocorreu um aumento na densidade populacional de carbetos, nos aços série M2, tratados criogenicamente. Huang *et al.* (2003) indicou uma redução no tamanho das partículas de carbeto, aumento na sua densidade populacional e uniformidade da distribuição dos carbetos em aços M2.

A classificação dos carbetos, como primários ou secundário, se deu com base nos tamanhos propostos pela literatura (DAS *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2018). A distribuição dos carbetos, em todas as rotas observadas, é heterogênea, isto pode ser atribuído a formação de η -carbeto precipitados, que se refere a um modelo de transformação da martensita ortorrômbica (BCT) onde, na estrutura dos η -carbeto, os átomos de carbono estão nos interstícios octaédricos e o ferro ou átomos substitucionais assumem um arranjo hexagonal compacto (HCP) (MENG; TAGASHIRA; AZUMA; *et al.*, 1994; MENG; TAGASHIRA; SOHMA, 1994).

Sugere-se na Figura 6(h,l,p) a presença de austenita retida, conforme descrito por Gill *et al.* (2012), porém deve-se confirmar a presença desta fase por verificação por EDX e EDS.

O tratamento criogênico produz tensões internas como resultado da transformação da austenita retida em martensita, essas tensões internas geram deslocamentos e defeitos na rede cristalina (COLLINS, 1996; DONG, 1998; MESQUITA, 2016).

A austenita retida é macia e afeta adversamente as propriedades desejáveis, como dureza e resistência ao desgaste. Além disso, γ_{RA} é instável e pode se transformar em martensita durante o serviço de aços e ferros fundidos. A martensita recém-formada, quando não temperada, é frágil por natureza portanto, indesejável. A transformação da austenita em martensita está ainda associada a uma expansão de volume de aproximadamente 4%, levando a mudanças dimensionais, distorção dos componentes e até mesmo causa falha em casos extremos (DHOKEY *et al.*, 2009; GILL *et al.*, 2011; ROBERTS *et al.*, 1998).

O aumento da população e o refinamento de carbeto secundários, com a diminuição da temperatura para o tratamento criogênico profundo, também indicam que o comportamento de precipitação dos carbeto envolve a difusão localizada de átomos de carbono levando à formação de aglomerados (HUANG; ZHU; LIAO *et al.*, 2003). Estes aglomerados atuam como núcleos para a formação de pequenos carbeto secundários após o revenido, conforme observado na microestrutura das amostras tratadas criogenicamente (GILL; SINGH; SINGH *et al.*, 2012).

Sendo assim, pode-se dizer que o tratamento criogênico reduz a quantidade de austenita retida precipitando pequenos carbeto que podem melhorar as propriedades mecânicas afetando a metalurgia do aço AISI M2.

Na espectroscopia Raman, foi detectado a presença de hematita em diferentes picos no espectro Raman. Isso indica que o aço AISI M2 apresenta baixa estabilidade química devido à geração do óxido de ferro (MENDOZA-LEAL *et al.*, 2018). No entanto, a hematita é muito resistente a corrosão e pouco ferromagnético (WU *et al.*, 2015), dessa forma Fe_2O_3 serve como camada protetora.

4.2 Propriedades Mecânicas

A austenita retida promove diversos efeitos indesejados nos aços, como a diminuição da dureza (MESQUITA, 2016), isso fica claro nas amostras que não foram tratadas com DCT. Na Figura 15 pode-se perceber que as amostras SDCT atingiram a menor dureza HRC em relação as outras, tratadas com DCT, isto pode ser visualizado com mais clareza na Figura 11.

Esta melhora se dá pelo resfriamento das amostras, que foi bem abaixo da M_f e mantidas por um determinado período, portanto, sugere-se que o tratamento convencional não pode transformar toda a austenita retida em martensita. Além disso, a análise estatística apontou uma diferença significativa entre as amostras tratadas com DCT e amostras sem DCT nas mesmas condições de tratamentos térmicos convencionais.

O tratamento criogênico profundo com uma taxa de resfriamento/aquecimento mais lenta, $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, aumentou em média 3 HRC em relação às amostras SDCT. O aumento da dureza, das amostras tratadas com DCT não é maior porque este tratamento produz pequenos carbeto esféricos secundários, sendo importante no que diz respeito à resistência ao desgaste.

Dessa forma, pode-se concluir que a melhora na dureza das amostras do aço AISI M2 pode ser atribuída, principalmente, à conversão quase que completa da γ_{RA} em martensita, com pouca contribuição da precipitação de carbeto finos (GILL; SINGH; SINGH *et al.*, 2012).

Deve-se notar que os dados de dureza não fornecem o parâmetro exato para avaliar a resistência ao desgaste de amostras tratadas criogenicamente, visto que a dureza é aparentemente menos afetada pela precipitação dos carbeto no material testado (GAHR, 1987).

Os melhores valores das microdurezas HV foram alcançados nas rotas, $1,67\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e I.D., isto pode ser verificado na Figura 15 e na seção 3.2.2 com mais detalhes. No entanto, segundo Molinari; Pellizzari; Gialanella *et al.* (2001), a influência do tratamento criogênico profundo na microdureza é dependente do material, e o tratamento criogênico profundo não altera a microdureza, mas aumenta a homogeneidade da distribuição da dureza no aço AISI M2.

A partir daí, sugere-se que os melhores resultados de microdureza Vickers sejam obtidos com a distribuição de carbeto finos, uma vez que a microdureza é intrinsecamente responsável pela influência dos carbeto secundários (DAS; SARKAR; DUTTA *et al.*, 2010).

A modificação microestrutural, devido ao tratamento criogênico profundo, também aumenta a tenacidade, resultando em energias de impacto mais altas para amostras tratadas criogenicamente. Na Figura 15, fica claro que um maior controle da velocidade de resfriamento durante o DCT melhora consideravelmente a tenacidade do material, tendo em vista que os testes estatísticos apontaram uma diferença significativa entre as amostras com menor taxa de resfriamento e amostras que foram tratadas com imersão direta.

Partindo do princípio de que a tenacidade à fratura é considerada mais importante do que a tenacidade ao impacto para projetos e seleção de materiais de engenharia, podemos verificar na literatura que a variação observada dos valores de tenacidade à fratura de amostras tratadas com SZT, para aço D2, foram identificadas como quase clivagem, onde a fratura inicia

por rachadura de carbeto primário e nucleação de micro vazios por uma desconexão dos carbeto seguida por fratura por clivagem (JOVIČEVIĆ-KLUG; PUŠ; JOVIČEVIĆ-KLUG *et al.*, 2022).

É relatado que um crescimento considerável de micro vazios antes da clivagem ocorre apenas para amostras de CHT e DCT, indicando o seu nível relativamente mais alto de tenacidade a fratura. O crescimento de micro vazios é auxiliado pela presença de γ_{RA} , no caso das amostras de CHT; enquanto para as amostras de DCT está associado à distribuição aprimorada de partículas de carbeto refinadas e melhor ductilidade da matriz (DAS; SARKAR; DUTTA *et al.*, 2010).

Em face disso, podemos sugerir que os fenômenos que ocorrem para a melhora na tenacidade ao impacto, observada nas amostras tratadas com menor taxa de resfriamento/aquecimento, podem ser semelhantes aos da tenacidade a fratura. A partir deste momento, podemos dizer que a melhora observada para as amostras tratadas com DCT está, também, associado à distribuição aprimorada de partículas de carbeto refinadas e melhor ductilidade da matriz martensítica.

Embora a relação entre dureza e tenacidade dos aços rápido seja, geralmente, inversamente proporcional, ou seja, quando a dureza aumenta, a tenacidade diminui (FANG *et al.*, 2014), as amostras da rota 0,5 °C/min apresentaram melhor dureza HRC e maior tenacidade do que as outras rotas. Essa melhora também é descrita na literatura devido à redução da austenita retida transformando-se em finos carbeto precipitados (JOVIČEVIĆ-KLUG; JOVIČEVIĆ-KLUG; PODGORNIK, 2020; JOVIČEVIĆ-KLUG; PODGORNIK, 2020A; B).

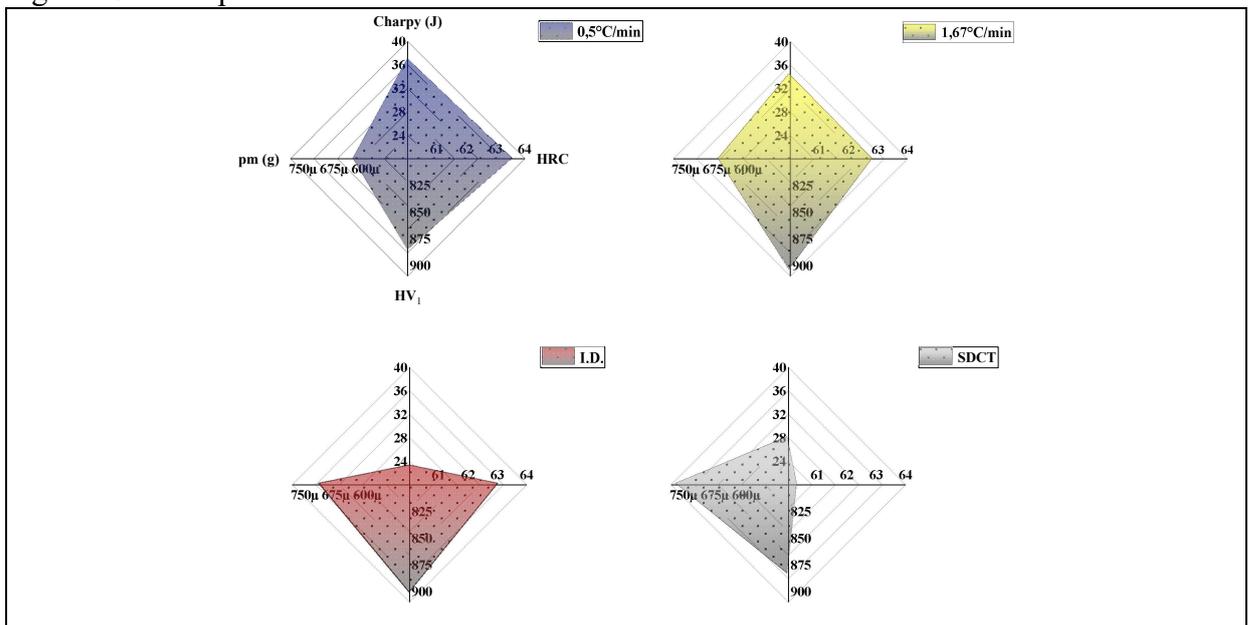
Aparentemente, não há correlação direta da taxa de desgaste com a dureza, isso fica visível na Figura 15, onde foram apresentados os resultados do ensaio de desgaste para uma carga de 5 kgf. Portanto, pode-se concluir que a dureza não fornece parâmetro exato na avaliação da resistência ao desgaste em materiais tratados criogenicamente.

No entanto, o tratamento criogênico aumenta consideravelmente a resistência ao desgaste do AISI M2, mas o grau de aumento é dependente da carga aplicada durante esses testes, bem como descrito pela literatura (DAS; DUTTA; TOPPO *et al.*, 2007; GILL; SINGH; SINGH *et al.*, 2012).

Essa relação com a carga aplicada durante o ensaio de desgaste foi observada também neste estudo, onde fica evidenciado na Figura 16 que as rotas 0,5 °C/min e I.D. apresentaram maior perda de massa em relação às amostras que não foram tratadas com DCT.

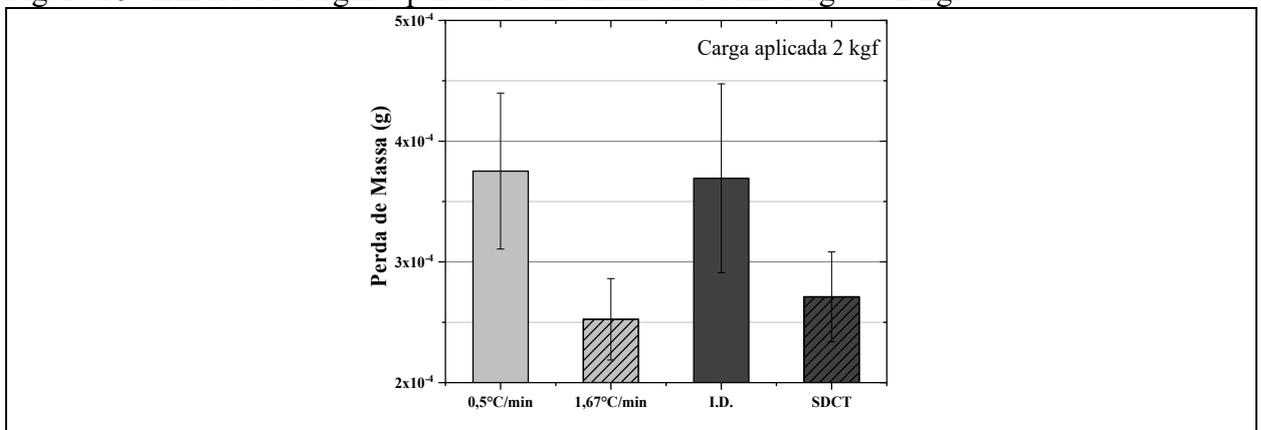
O aumento da resistência ao desgaste por tratamento criogênico é atribuído à eliminação da austenita retida, ao refinamento das partículas de carbeto e à sua distribuição homogênea. A presença de vários carbeto ultrafinos em aços tratados criogenicamente auxilia na obtenção da distribuição da microtensão do material de uma forma que resulte em resistência favorável ao crescimento de fissuras do material. Isso, no que lhe concerne, leva a uma maior resistência ao desgaste (COLLINS, 1996; HUANG; ZHU; LIAO *et al.*, 2003; KONESHLOU; MESHINCHI ASL; KHOMAMIZADEH, 2011; MENG; TAGASHIRA; AZUMA *et al.*, 1994).

Figura 15 - Comparativo dos dados analisados nos ensaios mecânicos



Nota: pm – perda de massa 5 kgf; HV – dureza Vickers; HRC – dureza Rockwell C; Charpy – ensaio de impacto Charpy. Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Figura 16 - Ensaio de desgaste para as rotas analisadas com carga de 2 kgf



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

5 CONCLUSÕES

No aço rápido AISI M2, o DCT promove uma microestrutura mais homogênea com precipitação mais intensa de carbeto. Além disso, também induz a formação de ripas de martensita e carbeto mais finos.

O DCT, em geral, tem um efeito positivo nas propriedades do aço selecionado (tenacidade ao impacto Charpy, dureza HRC, resistência ao desgaste e microdureza HV_1). Isso está relacionado com os tratamentos abaixo de zero refinarem o tamanho dos carbeto secundários, aumentando a sua quantidade e densidade populacional e levando a uma distribuição mais uniforme nas microestruturas. Essas modificações favoráveis de carbeto secundários, são significativamente maiores nas amostras com menor taxa de resfriamento/aquecimento durante o DCT. Os resultados obtidos ajudam a destacar o seguinte:

1. Os resultados da análise XRD confirmam a presença de carbeto primários e secundário, também é confirmada a presença de austenita retida em todas as amostras.
2. A dureza HRC do aço AISI M2 aumentou 5,40% na rota 0,5 °C/min; 4,47% na rota 1,67 °C/min e 4,48% para a rota I.D.. A principal razão que pode ser atribuída ao aumento da dureza do aço AISI M2 é a transformação da austenita retida em martensita. O refinamento e a distribuição uniforme dos carbeto secundários também contribuem para aumentar a dureza, mas em extensão significativamente menor.
3. A tenacidade do aço M2 aumentou em 32,63% na rota 0,5 °C/min e 23,51% para rota 1,67 °C/min em relação à rota SDCT. Essa melhora se dá pela redução da austenita retida transformando-se em finos carbeto precipitados.
4. No teste estatístico de Tukey para o ensaio Charpy, as amostras tratadas com DCT com taxa de resfriamento/aquecimento 0,5 °C/min e 1,67 °C/min apresentaram uma diferença significativa em relação com as amostras que não foram submetidas ao tratamento criogênico por imersão direta, comprovando que o choque térmico é prejudicial à tenacidade do material.

REFERÊNCIAS

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

AMINI, K.; AKHBARIZADEH, A.; JAVADPOUR, S. Investigating the effect of quench environment and deep cryogenic treatment on the wear behavior of AZ91. **Materials & Design (1980-2015)**, 54, p. 154-160, 2014.

ASTM-E23. ASTM E23-18. Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Material. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2018.

ASTM-E112. ASTM E112-13. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM-G77. G 77-17. Standard Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2017.

BALDISSERA, P. Fatigue scatter reduction through deep cryogenic treatment on the 18NiCrMo5 carburized steel. **Materials & Design**, 30, n. 9, p. 3636-3642, 2009.

BALDISSERA, P.; DELPRETE, C. Deep cryogenic treatment: a bibliographic review. **The Open Mechanical Engineering Journal**, 2, n. 1, 2008.

CHAMRITSKI, I.; BURNS, G. Infrared-and Raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: a computer simulation and spectroscopic study. **The Journal of Physical Chemistry B**, 109, n. 11, p. 4965-4968, 2005.

COLLINS, D. Deep Cryogenic Treatment of Tool Steels; a Review. **Heat treatment of metals**, 2, 1996.

CUESTA, A.; DHAMELINCOURT, P.; LAUREYNS, J. *et al.* Raman microprobe studies on carbon materials. **Carbon**, 32, n. 8, p. 1523-1532, 1994.

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

DAS, D.; DUTTA, A.; TOPPO, V. *et al.* Effect of deep cryogenic treatment on the carbide precipitation and tribological behavior of D2 steel. **Materials and Manufacturing Processes**, 22, n. 4, p. 474-480, 2007.

DAS, D.; SARKAR, R.; DUTTA, A. K. *et al.* Influence of sub-zero treatments on fracture toughness of AISI D2 steel. **Materials Science and Engineering: A**, 528, n. 2, p. 589-603, 2010.

DAY, N.; MURRAY-RUST, P. COD - Crystallography Open Database. University of Cambridge 2022.

DE FARIA, D.; VENÂNCIO SILVA, S.; DE OLIVEIRA, M. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **Journal of Raman spectroscopy**, 28, n. 11, p. 873-878, 1997.

DHOKEY, N.; NIRBHAVNE, S. Dry sliding wear of cryotreated multiple tempered D-3 tool steel. **Journal of materials processing technology**, 209, n. 3, p. 1484-1490, 2009.

DIEKMAN, F. Cold and Cryogenic Treatment of Steel. *In*: DOSSETT, J. L. e TOTTEN, G. E. (Ed.). **Steel Heat Treating Fundamentals and Processes**: ASM International, 2013. v. 4A, p. 0.

DIETERLE, M.; MESTL, G. Raman spectroscopy of molybdenum oxides Part II. Resonance Raman spectroscopic characterization of the molybdenum oxides Mo₄O₁₁ and MoO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 4, n. 5, p. 822-826, 2002.

DILAWARY, S. A. A.; MOTALLEBZADEH, A.; HOUDKOVÁ, Š. *et al.* Modification of M2 hardfacing: Effect of molybdenum alloying and laser surface melting on microstructure and wear performance. **Wear**, 404-405, p. 111-121, 2018/06/15/ 2018.

DILLON, R.; WOOLLAM, J. A.; KATKANANT, V. Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films. **Physical Review B**, 29, n. 6, p. 3482, 1984.

DONG, Y. Deep cryogenic treatment of high-speed steel and its mechanism. **Heat treatment of metals**, 3, 1998.

EL MENDILI, Y. **Raman spectrum of commercial Hematite**. SOLSA, p. The COD database is used for the SOLSA project and received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under grant contract No. 689868., 2017. Disponível em: <https://solsa.crystallography.net/rod/3500080.html>. Acesso em: 20/03/2020.

FANG, Z.; KOOPMAN, M.; WANG, H. Cemented Tungsten Carbide Hardmetal-An Introduction. **Comprehensive Hard Materials**, 1, p. 123-137, 03/01 2014.

FANTINELI, D. G. **Influência do Tratamento Criogênico nas Propriedades Mecânicas e Tribológicas do Aço ABNT M2**. 2015. - Dissertação de mestrado em Engenharia - Universidade Federal do Pampa. Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Alegrete, 2015. Disponível em: <<http://dspace.unipampa.edu.br:8080/jspui/handle/rii/777>>.

FANTINELI, D. G.; PARCIANELLO, C. T.; ROSENDO, T. S. *et al.* Effect of heat and cryogenic treatment on wear and toughness of HSS AISI M2. **Journal of Materials Research and Technology**, 9, n. 6, p. 12354-12363, 2020.

GAHR, K. H. Z. **Microstructure and Wear of Materials**. Elsevier Science, 1987. 9780080875743.

GAUTHIER, M. M.; DARRAGH, C. V.; BARDES, B. P. *et al.* **Metals Handbook Desk Edition, 2nd Ed.** ASM International, 1998. 978-1-62708-199-3.

GILL, S. S.; SINGH, J.; SINGH, R. *et al.* Metallurgical principles of cryogenically treated tool steels—a review on the current state of science. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 54, n. 1, p. 59-82, 2011.

GILL, S. S.; SINGH, J.; SINGH, R. *et al.* Effect of Cryogenic Treatment on AISI M2 High Speed Steel: Metallurgical and Mechanical Characterization. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 21, n. 7, p. 1320-1326, 2012/07/01 2012.

GOVINDARAJU, N.; SHAKEEL AHMED, L.; PRADEEP KUMAR, M. Experimental investigations on cryogenic cooling in the drilling of AISI 1045 steel. **Materials and Manufacturing Processes**, 29, n. 11-12, p. 1417-1421, 2014.

HUANG, J. Y.; ZHU, Y. T.; LIAO, X. Z. *et al.* Microstructure of cryogenic treated M2 tool steel. **Materials Science and Engineering: A**, 339, n. 1, p. 241-244, 2003/01/02/ 2003.

INOUE, A.; MASUMOTO, T. Carbide reactions ($M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$) during tempering of rapidly solidified high carbon Cr-W and Cr-Mo steels. **Metallurgical Transactions A**, 11, n. 5, p. 739-747, 1980/05/01 1980.

JATCZAK, C. F. Retained Austenite and Its Measurement by X-Ray Diffraction, 1980, SAE International, DOI: <https://doi.org/10.4271/800426>. Disponível em: <https://doi.org/10.4271/800426>.

JOVIČEVIĆ-KLUG, P.; JOVIČEVIĆ-KLUG, M.; PODGORNIK, B. Effectiveness of deep cryogenic treatment on carbide precipitation. **Journal of Materials Research and Technology**, 9, n. 6, p. 13014-13026, 2020/11/01/ 2020.

JOVIČEVIĆ-KLUG, P.; PODGORNIK, B. Comparative study of conventional and deep cryogenic treatment of AISI M3:2 (EN 1.3395) high-speed steel. **Journal of Materials Research and Technology**, 9, n. 6, p. 13118-13127, 2020/11/01/ 2020a.

JOVIČEVIĆ-KLUG, P.; PODGORNIK, B. Review on the Effect of Deep Cryogenic Treatment of Metallic Materials in Automotive Applications. **Metals**, 10, n. 4, p. 434, 2020b.

JOVIČEVIĆ-KLUG, P.; PUŠ, G.; JOVIČEVIĆ-KLUG, M. *et al.* Influence of heat treatment parameters on effectiveness of deep cryogenic treatment on properties of high-speed steels. **Materials Science and Engineering: A**, 829, p. 142157, 2022/01/01/ 2022.

KIETZIG, A.-M.; HATZIKIRIAKOS, S. G.; ENGLEZOS, P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces. **Langmuir**, 25, n. 8, p. 4821-4827, 2009.

KIM, S.; LEE, S.; IM, Y.-R. *et al.* Effects of alloying elements on mechanical and fracture properties of base metals and simulated heat-affected zones of SA 508 steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 32, n. 4, p. 903-911, 2001/04/01 2001.

KONESHLOU, M.; MESHINCHI ASL, K.; KHOMAMIZADEH, F. Effect of cryogenic treatment on microstructure, mechanical and wear behaviors of AISI H13 hot work tool steel. **Cryogenics**, 51, n. 1, p. 55-61, 2011/01/01/ 2011.

KUMAR, T. V. e. a. Influence of cryogenic treatment on the metallurgy of ferrous alloys: A review. **Materials and Manufacturing Processes**, 32, n. 16, p. 1789-1805, 2017.

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

LEE, S.; KIM, S.; HWANG, B. *et al.* Effect of carbide distribution on the fracture toughness in the transition temperature region of an SA 508 steel. **Acta materialia**, 50, n. 19, p. 4755-4762, 2002.

LESKOVŠEK, V.; KALIN, M.; VIŽINTIN, J. Influence of deep-cryogenic treatment on wear resistance of vacuum heat-treated HSS. **Vacuum**, 80, n. 6, p. 507-518, 2006.

LETTI, C. J. Estudo de nanocompósitos formados por partículas de óxidos de ferro e polímeros por meio da espectroscopia Raman. 2013.

LI, S.; XI, X.; LUO, Y. *et al.* Carbide Precipitation during Tempering and Its Effect on the Wear Loss of a High-Carbon 8 Mass% Cr Tool Steel. **Materials**, 11, n. 12, p. 2491, 2018.

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

LIU, B.-l.; LÜ, Z.-q.; FENG, W.-w. *et al.* Precipitation and decomposition behaviors of carbides in AISI M2 high-speed steel with nitrogen and mischmetal. **Journal of Central South University**, 24, n. 4, p. 782-788, 2017/04/01 2017.

MANNRICH, K. D. Produção de materiais magnéticos por plasma frio a partir de nanopartículas de óxido de ferro e negro de carbono. 2018.

MARCIUŠ, M.; RISTIĆ, M.; IVANDA, M. *et al.* Formation of iron oxides by surface oxidation of iron plate. **Croatica Chemica Acta**, 85, n. 1, p. 117-124, 2012.

MENDOZA-LEAL, G.; HERNANDEZ-NAVARRO, C.; RESTREPO, J. *et al.* Tribological performance of ternary TiMN films (M=AL, B, and Cr) deposited by cathodic arc on M2 steel. **MRS Advances**, 3, n. 62, p. 3675-3681, 2018.

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

MENG, F.; TAGASHIRA, K.; SOHMA, H. Wear resistance and microstructure of cryogenic treated Fe-1. 4Cr-1C bearing steel. **Scripta Metallurgica et Materialia;(United States)**, 31, n. 7, 1994.

MENGOTTI, D. A.; DA SILVA, E. L.; LEONARDI, L. F. *et al.* INFLUENCE OF COLLING/HEATING RATE ON AISI M2 TOOL STEEL SUBJECTED TO DEEP CRYOGENIC TREATMENT. *In: 25th International Congress of Mechanical Engineering, 2019, Uberlândia, MG. DOI: 10.26678/ABCM.COBEM2019.COB2019-1650.*

MESQUITA, R. A. **Tool steels: Properties and performance.** CRC press, 2016. 1439881723.

MOLINARI, A.; PELLIZZARI, M.; GIALANELLA, S. *et al.* Effect of deep cryogenic treatment on the mechanical properties of tool steels. **Journal of Materials Processing Technology**, 118, n. 1, p. 350-355, 2001/12/03/ 2001.

MORENO-BARCENAS, A.; ALVARADO OROZCO, J.; GONZÁLEZ, J. *et al.* **Diamond-Like Carbon Coatings on Plasma Nitrided M2 Steel: effect of deposition parameters on adhesion properties.** 2018.

PAN, F.-s.; WANG, W.-q.; TANG, A.-t. *et al.* Phase transformation refinement of coarse primary carbides in M2 high speed steel. **Progress in Natural Science: Materials International**, 21, n. 2, p. 180-186, 2011/04/01/ 2011.

PARCIANELLO, C. T. **Estudo das propriedades mecânicas e tribológicas do aço modificado ABNT M2 através da otimização de tratamentos térmicos e criogênicos.** 2016. 118 f. dissertação - Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Pampa UNIPAMPA, <http://hdl.handle.net/rii/791>. Disponível em: <http://hdl.handle.net/rii/791>.

PAULIN, P. Frozen gears. **Gear Technology**, 10, n. 2, p. 26-29, 1993.

PELLIZZARI, M. Influence of deep cryogenic treatment on the properties of conventional and PM high speed steels. **la metallurgia italiana**, 2008.

PÉREZ, M.; RODRÍGUEZ, C.; BELZUNCE, F. J. The Use of Cryogenic Thermal Treatments to Increase the Fracture Toughness of a Hot Work Tool Steel Used to Make Forging Dies. **Procedia Materials Science**, 3, p. 604-609, 2014/01/01/ 2014.

PODGORNIK, B.; PAULIN, I.; ZAJEC, B. *et al.* Deep cryogenic treatment of tool steels. **Journal of Materials Processing Technology**, 229, p. 398-406, 2016/03/01/ 2016.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase transformations in metals and alloys (revised reprint).** CRC press, 2009. 0429112254.

RAILLARD, B.; GOUTON, L.; RAMOS-MOORE, E. *et al.* Ablation effects of femtosecond laser functionalization on steel surfaces. **Surface and Coatings Technology**, 207, p. 102-109, 2012/08/25/ 2012.

REITZ, W.; PENDRAY, J. Cryoprocessing of materials: a review of current status. 2001.

ROBERTS, G. A.; KENNEDY, R.; KRAUSS, G. **Tool steels - ASM.** 5 ed. ASM international, 1998. 1615032010.

SENTHILKUMAR, D. Cryogenic treatment: Shallow and deep. **Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys; CRC: Boca Raton, FL, USA**, p. 995-1007, 2016.

SENTHILKUMAR, D.; RAJENDRAN, I. Optimization of Deep Cryogenic Treatment to Reduce Wear Loss of 4140 Steel. **Materials and Manufacturing Processes**, 27, n. 5, p. 567-572, 2012/05/01 2012.

SHINDE, T. Influence of Carbide Particle Size on the Wear Behaviour of Cryogenically Treated H13 Die Steel. **Available at SSRN 3413521**, 2019.

STRATTON, P. Optimising nano-carbide precipitation in tool steels. **Materials Science and Engineering: A**, 449, p. 809-812, 2007.

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

THIBEAU, R. J.; BROWN, C. W.; HEIDERSBACH, R. H. Raman spectra of possible corrosion products of iron. **Applied Spectroscopy**, 32, n. 6, p. 532-535, 1978.

THORNTON, R.; SLATTER, T.; GHADBEIGI, H. Effects of deep cryogenic treatment on the dry sliding wear performance of ferrous alloys. **Wear**, 305, n. 1-2, p. 177-191, 2013.

TUINSTRAN, F.; KOENIG, J. L. Raman spectrum of graphite. **The Journal of chemical physics**, 53, n. 3, p. 1126-1130, 1970.

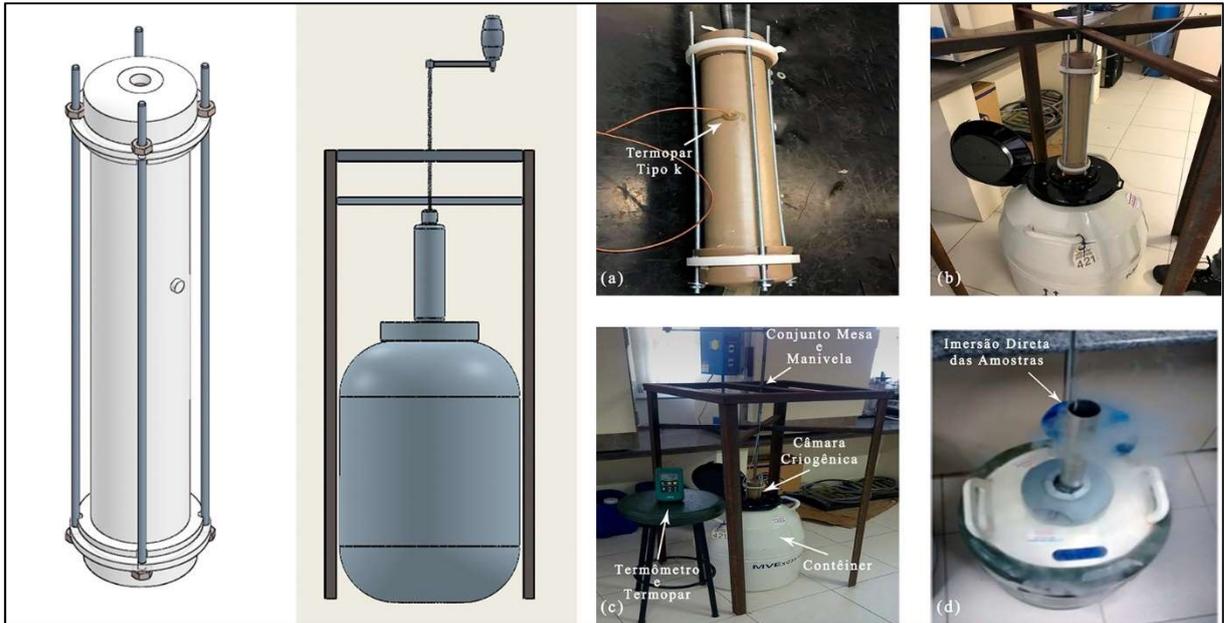
WANG, A.; KUEBLER, K. E.; JOLLIFF, B. L. *et al.* Raman spectroscopy of Fe-Ti-Cr-oxides, case study: Martian meteorite EETA79001. **American Mineralogist**, 89, n. 5-6, p. 665-680, 2004.

WU, W.; WU, Z.; YU, T. *et al.* Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and technology of advanced materials**, 2015.

ZHANG, H.; ZHANG, G.; ZHOU, H. *et al.* Influence of cooling rate during cryogenic treatment on the hierarchical microstructure and mechanical properties of M54 secondary hardening steel. **Materials Science and Engineering: A**, 851, p. 143659, 2022/08/23/ 2022.

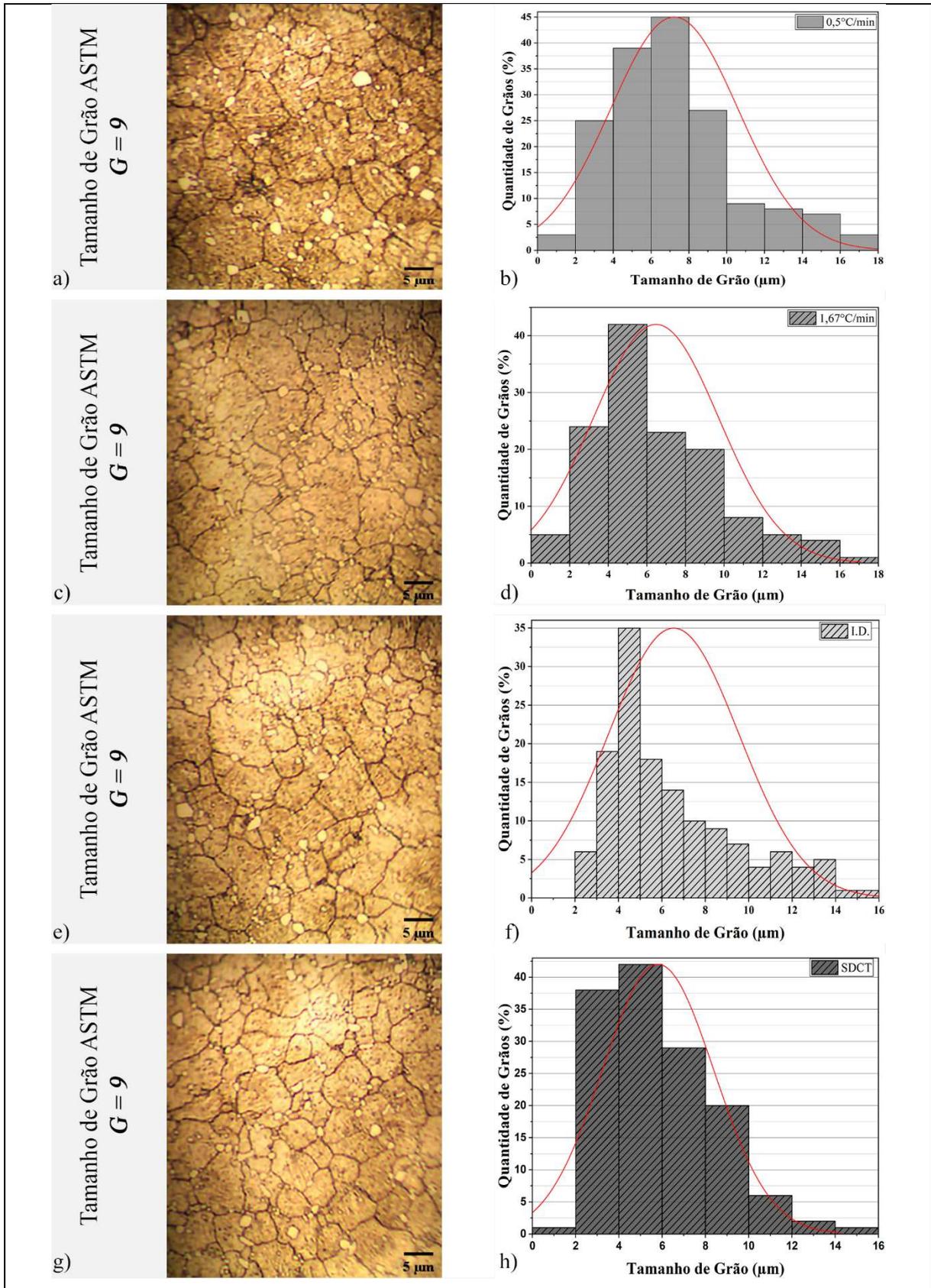
ZHOU, X.-f.; LIU, D.; ZHU, W.-l. *et al.* Morphology, microstructure and decomposition behavior of M2C carbides in high speed steel. **Journal of Iron and Steel Research International**, 24, n. 1, p. 43-49, 2017/01/01 2017.

ANEXO A - PROTÓTIPO E MÉTODO UTILIZADO PARA APLICAÇÃO DO DCT



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

ANEXO B - PROBABILIDADE DE HOMOGENEIDADE NO TAMANHO DE GRÃO



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)