

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REVENIDO E DO
TRATAMENTO CRIOGÊNICO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS,
TRIBOLÓGICAS E MICROESTRUTURAIS DO AÇO AISI H13**

Lissandro Romero Soltau^a

Marco Antônio Durlo Tier^b

RESUMO

Ferramentas de aço para trabalho a quente são essenciais na produção de moldes de injeção e matrizes de forjamento, devido a habilidade de manter suas propriedades mecânicas e tribológicas em alta temperatura. O tratamento criogênico (CT) é um processo com grande potencial para prolongar a vida útil dessas ferramentas. Este trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades mecânicas, tribológicas e microestruturais do aço ferramenta AISI H13, submetido a tratamentos de têmpera, CT e duplo revenido. As amostras foram austenitizadas à 1030°C, resfriadas em óleo, revenidas duas vezes em 520°C ou 180/520° por 2 horas cada e o CT realizado entre os revenidos em -181,7°C/24h, com taxa de resfriamento e aquecimento menor que 0,5°C/min. Foram realizados ensaios de dureza HRC, Microdureza HV_{0.5}, charpy e desgaste. A microestrutura e os mecanismos de fratura foram avaliados por microscopia Raman e MEV (microscopia eletrônica de varredura). O revenido realizado em baixa temperatura resultou em um aumento significativo da tenacidade, mas reduziu a resistência ao desgaste, associado com a redução de Grandes Carbetos Secundários e aumento de Carbetos Terciários. O CT realizado em amostras revenidas na temperatura de endurecimento secundário permitiu o aumento simultâneo de tenacidade e resistência ao desgaste, associado com a maior formação de nanocarbeto e a martensita mais tenaz. Nessas amostras a fratura foi predominantemente marcada por clivagem, aumentando a rugosidade após CT enquanto para revenido em baixa temperatura a fratura foi bem mais rugosa com a presença de maior quantidade de dimples.

Palavras-chave: CT; Aço AISI H13; MEV; Microscopia Raman; Ensaio Charpy; Ensaio de desgaste.

^a Graduando em Engenharia Mecânica - Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA, Alegrete, RS – Brasil.
E-mail: lissandrosoltau.aluno@unipampa.edu.br

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

ABSTRACT

Hot work steel tools are essential in the production of injection molds and forging dies, due to their ability to maintain their mechanical and tribological properties at high temperatures. Cryogenic treatment (CT) is a process with great potential to extend the service life of these tools. This work aims to evaluate the mechanical, tribological, and microstructural properties of AISI H13 tool steel subjected to quenching, CT, and double tempering treatments. The samples were austenitized at 1030°C, oil-cooled, tempered twice at 520°C or 180/520°C for 2 hours each, and CT was performed between tempering at -181.7°C/24h, with a cooling and heating rate of less than 0.5°C/min. Hardness (HRC), microhardness (HV0.5), Charpy impact, and wear tests were performed. Microstructure and fracture mechanisms were evaluated by Raman microscopy and SEM (scanning electron microscopy). Tempering at low temperature resulted in a significant increase in toughness, but reduced wear resistance, associated with a reduction in large secondary carbides and an increase in tertiary carbides. CT performed on samples tempered at the secondary hardening temperature allowed for a simultaneous increase in toughness and wear resistance, associated with greater formation of nanocarbides and tougher martensite. In these samples, the fracture was predominantly marked by cleavage, increasing roughness after CT, while for tempering at low temperature the fracture was much rougher with the presence of a greater number of dimples.

Keywords: CT; AISI H13 steel; SEM; Raman microscopy; Charpy impact test; Wear test.

1 INTRODUÇÃO

A vários séculos, relojoeiros suíços deixavam componentes de relógios ao ar livre ou em cavernas por meses ou anos, nos alpes, para melhorar a estabilidade dimensional e resistência ao desgaste [Albert 1992, Kamody 1999]. O procedimento empírico estabeleceu a base para o Tratamento Subzero (SZ).

O SZ, mostrou-se efetivo em reduzir o percentual de austenita retida (AR) após a têmpera (Kara et al., 2025), sendo realizado em temperaturas próximas do gelo seco (-80°C). Posteriormente, tratamentos realizados em temperaturas próximas do nitrogênio líquido (-196°C) resultaram em benefícios adicionais devido a formação de maior quantidade de carbeto finos (Das et al., 2009), e Martensita mais refinada (Villa et al., 2018). Surgiu o Criogenic Treatment (CT).

Os primeiros indícios do uso industrial do CT ocorreram entre as décadas de 1930 e 1940, quando observou-se aumentos significativos na resistência ao desgaste de ferramentas de corte (WILKINS 1999). No entanto, tradicionalmente a criogenia era vista com desconfiança, sendo considerada, por muitos (Gill et al., 2011), apenas como uma correção para tratamentos térmicos mal executados. O CT evoluiu então, de uma prática empírica para uma tecnologia científica sólida.

Baldissera e Delprete (2008) relatam que, até o final da década de 1960, o CT era realizado por imersão direta em nitrogênio líquido o que, frequentemente, resultava em trincas dos componentes devido às elevadas taxas de resfriamento e aos gradientes térmicos internos.

Um avanço significativo do CT ocorreu com o desenvolvimento do controle da taxa de resfriamento/aquecimento no final da década de 1960 (Baldissera & Delprete, 2008). A tecnologia permitiu o resfriamento gradual até 77 K, seguido por uma etapa de imersão em N₂ líquido e, finalmente, um reaquecimento controlado, resultando em transformação significativa da AR, na precipitação de carbeto finos, e alívio de tensões residuais. Diversas empresas nos Estados Unidos, Canadá, China, Índia e Japão consolidaram, então, equipamentos comerciais para a aplicação do CT, viabilizando sua utilização industrial em larga escala.

Na década de 80, a NASA enfrentou desafios técnicos na construção de túneis de vento, como o National Transonic Facility, que exigiu o uso de ligas metálicas com alta estabilidade dimensional e elevada resistência mecânica em temperaturas criogênicas. Nesse contexto, o uso da criogenia, foi essencial para promover estabilidade dimensional e reduzir deformações induzidas por tensões residuais (Wigley, 1985) através da eliminação da austenita metastável.

O reconhecimento técnico do CT, ocorreu com os trabalhos de Barron (1982), que realizou

ensaios em 19 aços, incluindo 12 aços ferramenta, observando que o tratamento a 77 K promove melhorias marcantes na resistência ao desgaste, especialmente para os aços que, após têmpera, possuem AR. Desde então, o CT tem ganhado destaque na área de tratamentos térmicos para ferramentas, resultando em ganhos de dureza, resistência ao desgaste, estabilidade dimensional, fadiga e resistência à corrosão (Jovičević-Klug & Podgornik, 2020).

Villa e Somers (2020) investigaram a formação de martensita no resfriamento até -193°C e reaquecimento à temperatura ambiente, incluindo uma longa permanência isotérmica dentro do intervalo de -173°C até -33°C , constatando que, para o aço AISI D2, a transformação é mais intensa a -113°C . Contudo, para o Aço AISI H13 não se espera a formação de martensita isotérmica após CT, pela inexistência de AR, após têmpera.

Segundo Fan et al. (2021), o CT induz a formação de martensita de menor tetragonalidade, com ripas mais finas, e de maior tenacidade. Li et al. (2013) sugerem que os átomos de C são extrudados para fora da martensita e segregados nas discordâncias ou contornos de martensita, diminuindo a concentração de C da matriz. No aquecimento à temperatura ambiente e revenido, a densidade de equilíbrio das vacâncias aumenta devido à expansão da rede da matriz. A melhor posição das novas vacâncias são as discordâncias onde a energia livre é mais baixa, facilitando a nucleação de novas ripas de martensita e no seu refinamento (Weng et al., 2020).

Estudos como os de Dhokey et al. (2025) e López-Leyva et al. (2023), evidenciam que o CT aplicado ao aço AISI H13 promove a homogeneização da martensita e a precipitação de carbeto mais finos, mas o sucesso é associado ao modo como é integrado à tempêra/revenido.

Apesar dos benefícios amplamente relatados, os resultados relativos à dureza ainda são controversos. Parcianello et al. (2023) e Fantineli et al. (2020), reportam que o CT nem sempre resulta em aumentos significativos de dureza, dependendo fortemente do tipo de aço, dos parâmetros do tratamento e da sequência de tratamentos térmicos adotados. Neste sentido, existem fenômenos competitivos como a transformação da AR e a formação de Martensita de menor tetragonalidade e matensita isotérmica, podendo resultar, até mesmo, em redução da dureza final do aço, conforme relatado por Villa e Somers (2020).

De acordo com Huang et al. (2003), Meng et al. (1994) e Yang et al. (2006), o aumento de dureza após o CT está associados com a precipitação de nanocarbeto, enquanto Gill et al. (2011), preconizam que, primeiramente, tem-se um aumento de dureza relacionado com a transformação da AR e, em menor escala, devido a precipitação de carbeto muito finos.

Das et al. (2007), reportam que o tratamento criogênico em aços ferramenta reduz significativamente a quantidade de AR e altera a cinética de precipitação de carbeto durante revenido. Além disso, Rhyim (2006) menciona que temperaturas de revenimento mais elevadas

tendem a coalescer os carbeto. Quando o CT é associado a revenidos em baixas temperaturas ocorre um aumento na fração de carbeto finos, resultado do incremento da força motriz de nucleação promovida pela criogenia.

Dessa forma, a possibilidade de utilizar revenidos em baixa temperatura, associados ao CT, ainda é pouco explorado, especialmente no que se refere ao equilíbrio entre dureza, tenacidade e resistência ao desgaste.

Diante disso, este estudo tem como objetivo avaliar a influência da Criogenia e do revenido em baixa temperatura (180°C) nas propriedades mecânicas e tribológicas do aço AISI H13, e correlacioná-las com a microestrutura, em comparação aos parâmetros convencionais de têmpera e revenido. A inexistência de AR após têmpera, é fato esperado no sentido de demonstrar a existência de fatores diversos a influenciar as propriedades resultantes após CT.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram usinadas a partir de uma barra circular de aço AISI H13 de 5/8” no formato para o ensaio de impacto Charpy, de acordo com a norma ISO 148-1:2013. O entalhe foi produzido com um disco de precisão, com 1 mm de profundidade, no formato mostrado na fig. 1.

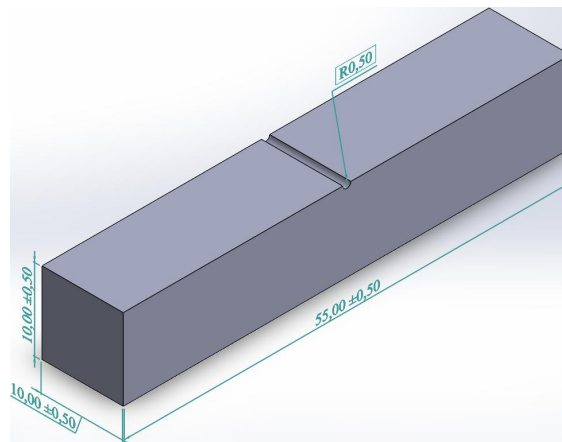


Fig. 1 – Ilustração de amostra de impacto.

A Tabela 1 apresenta a composição química do material obtida por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) e por espectroscopia de emissão óptica (OES).

| Tabela 1 – Composição química do aço AISI H13 avaliada por EDXRF e OES | | | | | | | | |
|--|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Elemento | C | Mn | P máx. | S máx. | Si | Cr | Mo | V |
| (%) em peso EDXRF | – | 0.437 | – | 0 | 1.022 | 4.981 | 1.222 | 0.876 |
| (%) em peso OES | 0.374 | 0.34935 | 0.0143 | 0.001 | 0.855 | 4.9595 | 1.2955 | 0.859 |
| ASM INT., 1991 | 0.32–0.45 | 0.20–0.50 | Máx. 0.030 | Máx. 0.030 | 0.80–1.20 | 4.75–5.50 | 1.10–1.75 | 0.8–1.20 |

2.1 Tratamento térmico

As amostras foram aquecidas a 750°C/10 min. para homogeneização térmica, seguidas de austenitização a 1030°C/7 min, e temperadas em óleo agitado à temperatura ambiente. Em seguida, realizou-se o primeiro revenimento, na temperatura de endurecimento secundário - 520°C (fig. 2a) ou 180°C (fig. 2b). O tratamento criogênico foi realizado entre os revenidos pelo método de Imersão Indireta em N₂ líquido, que permitiu o controle da taxa de resfriamento/aquecimento para $\leq 0,5$ °C/min. Após a permanência em -181,7 °C por 24h, a cápsula foi retirada lentamente até alcançar a temperatura ambiente.

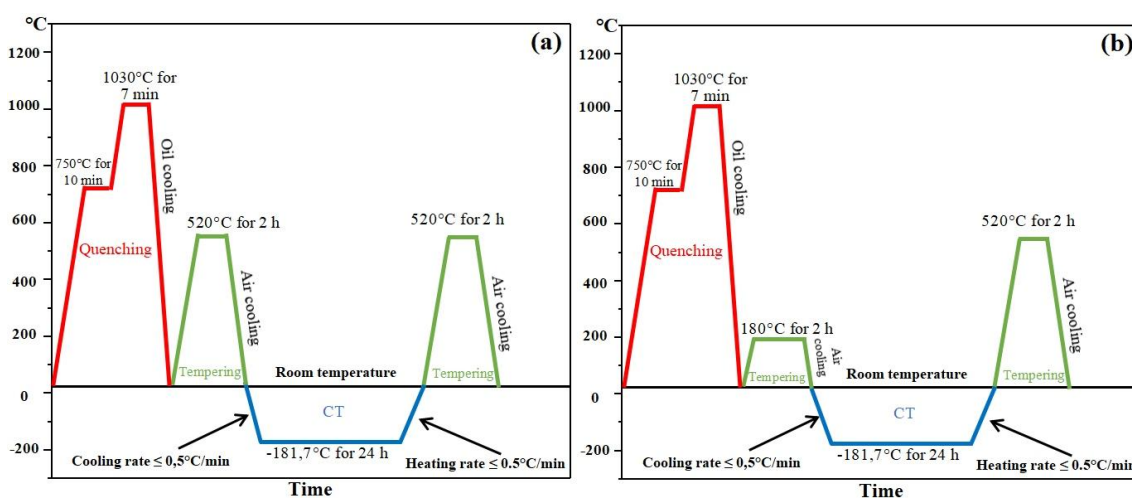


Fig. 2 – Representação dos ciclos de Tratamentos Térmicos

A nomenclatura utilizada para identificar as amostras e seus respectivos ciclos térmicos está apresentada na tabela 2.

Tabela 2 – Rotas de tratamento térmico.

| Nomenclatura | Tratamento Térmico |
|-------------------------------------|--|
| H/2T _s | H1030°C+T _s 520°C+T _s 520°C |
| H/T _s /CT/T _s | H1030°C+T _s 520°C+CT+T _s 520°C |
| H/T _L T _s | H1030°C +T _L 180°C+T _s 520° |
| H/T _L /CT/T _s | H1030°C+T _L 180°C+CT+T _s 520°C |

H: Hardening; T_s: Tempering at Secondary Temperature (520°C); T_L: Tempering at Low Temperature (180°C); CT: Cryogenic Treatment.

O aparelho utilizado para o tratamento criogênico é mostrado na fig. 3. As amostras foram acondicionadas em uma cápsula de PVC e poliuretano, projetada para que, após o início da imersão em N₂, a taxa de resfriamento alcance um valor $\leq 0,5$ °C/min. Em função do isolamento térmico da capsula, a temperatura mínima alcançada após imersão em recipiente

utilizado para congelamento de sêmen bovino foi de $-181,7^{\circ}\text{C}$. Com o conjunto de manivela e o eixo roscado, foi possível imergir a cápsula para cima e para baixo, a fim de aumentar e diminuir a temperatura lentamente.

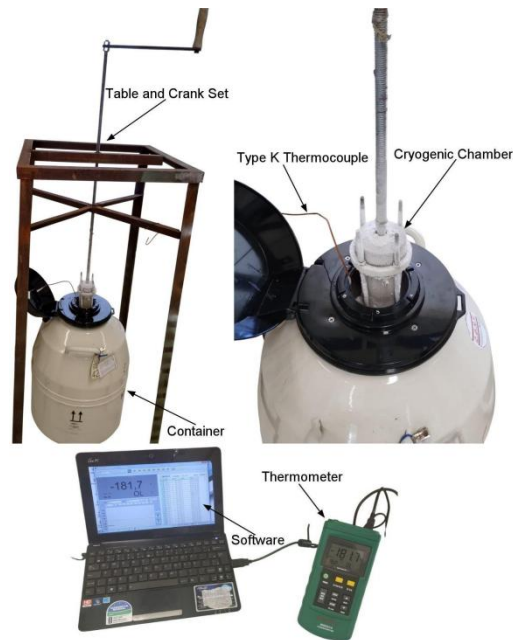


Fig. 3 – Aparato para Criogenia

2.2 Ensaios Mecânicos e Tribológicos

Para aferir as propriedades mecânicas e tribológicas do material investigado foram realizadas ensaios de dureza HRC, microdureza $\text{HV}_{0,5}$, desgaste e charpy.

2.2.1 Ensaios de Dureza e Microdureza

Para o ensaio de dureza HRC, as amostras foram medidas na seção transversal a 2 mm das bordas para evitar efeito de descarbonetação e espaçadas em 2 mm entre si, totalizando sete leituras por amostra (Fig. 4). Da mesma forma, o ensaio de microdureza $\text{HV}_{0,5}$ foi realizado na seção transversal a 2 mm de distância das bordas, espaçamento de 1 mm entre identações, totalizando treze leituras por amostra, utilizando-se microdurômetro Buehler Micromet 6010.

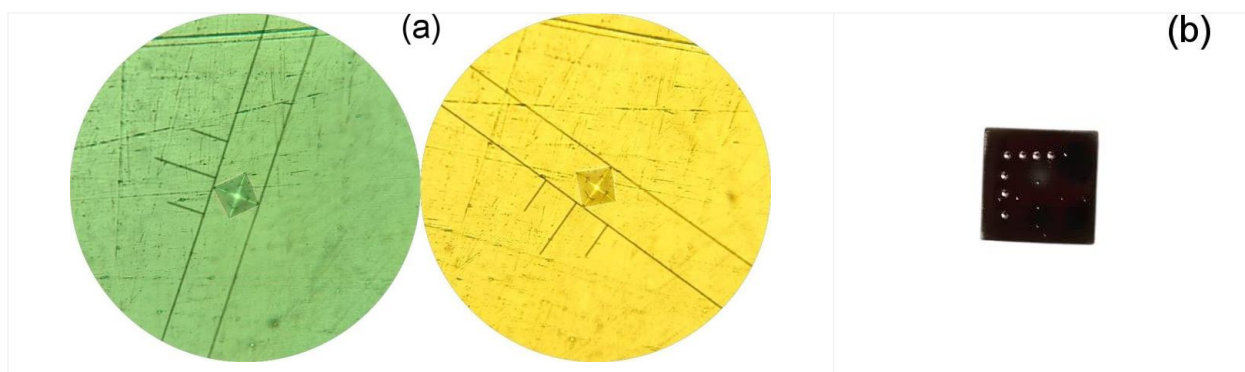


Fig. 4 – Identações de dureza HRC e microdureza $\text{HV}_{0,5}$.

(a) Identações de microdureza; (b) seção transversal com pontos de dureza.

2.2.2 Ensaio de Desgaste

O ensaio de desgaste do tipo disco x superfície plana, foi realizado em equipamento Phoenix Tribology TE 53 SLIM (fig.5), utilizando disco de 0,06 m de diâmetro revestido com lixa 220 grãos/pol², rotação de 50 rpm, carga de 1 kgf, sem lubrificação, velocidade de 9 m/s, 100 ciclos, totalizando 19 m de distância. A perda de massa foi determinada pela pesagem das amostras antes e após ensaio em balança com resolução de 0,001g.

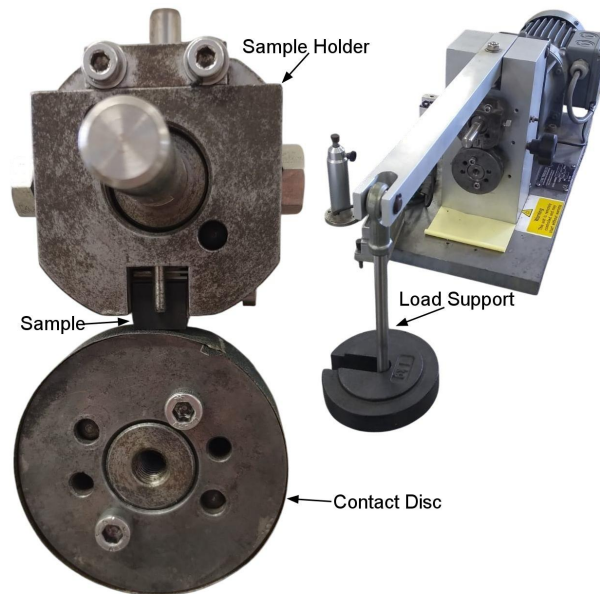


Fig. 5 – Equipamento utilizado para ensaio de desgaste.

2.2.3 Ensaio Charpy

Para aferir a tenacidade ao impacto utilizou-se cinco amostras para cada rota no ensaio charpy modificado (notch 1 mm deep, R = 0,5 mm) com martelo de 300 J. Os entalhes das amostras foram realizados com disco de precisão de forma a garantir a repetibilidade, uma vez que a usinagem do entalhe em V, com fresa, resulta em variação de geometria em função do desgaste da ferramenta.

2.3 Análise Microestrutural

Paras a análise microestrutural foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Raman Confocal.

2.3.1 Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV: Utilizou-se MEV EVO MA10 Zeiss.

As amostras foram lixadas com lixas entre 50 a 2000 grãos/pol², polidas com pastas diamantadas de 6 µm, 3 µm e 1 µm, e atacadas quimicamente com Nital 10% por 2 min. O MEV também foi empregado para investigar os mecanismos de fratura após o ensaio de

impacto.

2.3.2 Espectroscopia Raman: Realizada em microscópio confocal Horiba Scientific Xplora Plus, com laser de 532 nm e lente de aumento 100×. O objetivo foi avaliar o efeito das diferentes rotas de tratamento térmico na formação de carbeto.

2.3.3 Medição da Austenita Retida: A quantificação da austenita retida (AR) foi realizada por XRD, Cr K α ($\lambda = 2,2897 \text{ \AA}$), 30 kV e 50 mA, filtro de vanádio para K β , detector meteor 1D, passo de 0,02°/500s, faixa angular entre 55° e 166° (2θ) e colimador de 2 mm em equipamento GE – Seifert Charon XRD M – Research Edition e software Rayflex Analyze 2.503, módulo austenite/nitrate. Maiores informações sobre o procedimento podem ser obtidas em Fantineli et al [2020].

3 RESULTADOS

3.1 Dureza e Microdureza

As Tabelas 3 e 4 e Figs. 6 e 7 apresentam os resultados de dureza (HRC) e microdureza Vickers ($HV_{0,5}$), indicando os valores médio, desvio padrão e o coeficiente de variação, assim como, a variação em relação ao tratamento convencional (H/2T_s).

A rota H/2T_s apresenta os maiores valores de dureza/microdureza: 54,68 HRC/626,13 $HV_{0,5}$, fato associado com o revenido realizado na temperatura de endurecimento secundário (520°C), quando ocorre intensa precipitação de carbeto secundários que reforçam a matriz martensítica.

Tabela 3 – Resultados para dureza HRC

| Nomenclatura | HRC | Variação ^a | Desvio padrão | Variação do desvio padrão | Coeficiente de variação |
|-------------------------------------|------|-----------------------|---------------|---------------------------|-------------------------|
| H/2T _s | 54.7 | - | 0.24 | - | 0.4% |
| H/T _s /CT/T _s | 52.2 | - 4.6% | 0.24 | - 1.2% | 0.4% |
| H/T _L /T _s | 52.0 | - 4.9% | 0.30 | 18% | 0.5% |
| H/T _L /CT/T _s | 53.2 | - 2.6% | 0.25 | 3.3% | 0.4% |

^a Comparação com a amostra H/2T_s.

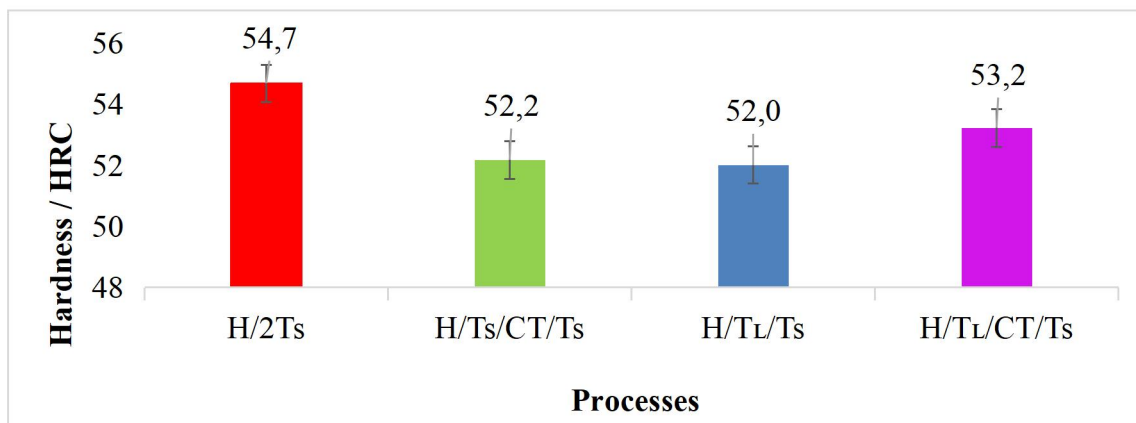


Fig. 6 – Dureza HRC

Tabela 4 – Resultados para microdureza HV_{0,5}.

| Nomenclatura | HV _{0,5} | Varição ^a | Desvio padrão | Varição do desvio padrão | Coefficiente de variação |
|--------------|-------------------|----------------------|---------------|--------------------------|--------------------------|
| H/2Ts | 626.1 | - | 1.75 | - | 0.2% |
| H/Ts/CT/Ts | 575.0 | - 8.1% | 2.10 | 20% | 0.3% |
| H/TL/Ts | 570.2 | - 8.9% | 1.80 | 2.8% | 0.3% |
| H/TL/CT/Ts | 599.30 | - 4.3% | 1.50 | - 14.3% | 0.2% |

^a Comparação com a amostra H/2Ts.

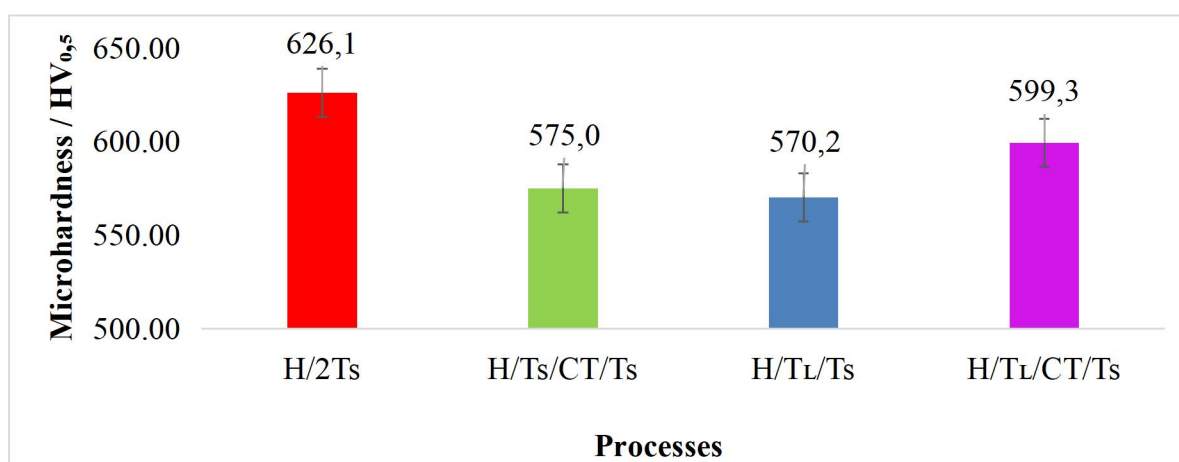


Fig. 7 – Microdureza HV_{0,5}.

O uso de CT resultou em uma redução de dureza/microdureza em relação a rota H/2Ts, comportamento que pode ser explicado pelo fato das temperaturas extremamente baixas induzirem a contração do reticulado da martensita e, como consequência, tem-se a extrusão de átomos de carbono de sua estrutura cristalina, resultando em uma martensita com menor tetragonalidade (Fan et al., 2021). De fato, Gao et al. (2025) relatam que o tratamento a baixa temperatura introduz contração da rede cristalina, que serve como força motriz para a expulsão de átomos de carbono, formando numerosos carbeto de transição em nanoescala.

Durante o resfriamento, as tensões da rede induzidas pela contração fornecem energia de ativação que excede a energia de ativação da difusão do carbono na estrutura BCC. Como resultado, os átomos de carbono podem se difundir em baixas temperaturas e são capturados por deslocamentos, permitindo a difusão de curto alcance e a subsequente formação de aglomerados de carbono (Tyshchenko et al. 2010), que são precursores da precipitação de carbeto durante o revenido, mesmo em revenido a baixa temperatura (Gavriljuk et al. 2014). Além disso, uma redução no volume de precipitados após o revenido, fora da região de endurecimento secundário, como é o caso do revenido a baixa temperatura, reduzindo a quantidade de grandes carbeto secundários, pode contribuir para a redução da dureza/microdureza.

3.2 Ensaio Charpy

A tabela 5 e a fig. 8 apresentam a energia de fratura durante o teste de impacto Charpy. A rota H/2Ts apresenta a menor energia de fratura por impacto (33,6 J), enquanto a amostra H/T_L/T_S apresenta uma energia 105% maior (68,8 J). Esses resultados são coerentes com as medições de dureza e microdureza: maior dureza, menor tenacidade. No entanto, outras características podem estar influenciando o comportamento, visto que as amostras H/T_S/CT/T_S e H/T_L/CT/T_S apresentam dureza/microdureza quase idênticas, mas tenacidade sensivelmente diferente.

| Tabela 5 – Resultados do teste de resistência ao impacto Charpy. | | | | | |
|---|-------------|----------------------|---------------|--------------------------|--------------------------|
| Nomenclatura | Impacto (J) | Varição ^a | Desvio padrão | Varição do desvio padrão | Coefficiente de variação |
| H/2T _S | 33.6 | - | 1.95 | - | 5.8% |
| H/T _S /CT/T _S | 51.8 | + 54.1% | 3.50 | 79.5% | 6.7% |
| H/T _L /T _S | 68.8 | + 105% | 1.30 | - 33.3% | 1.9% |
| H/T _L /CT/T _S | 64.6 | + 92.2% | 1.67 | - 14.3% | 2.6% |

^a Comparação com a amostra H/2T_S.

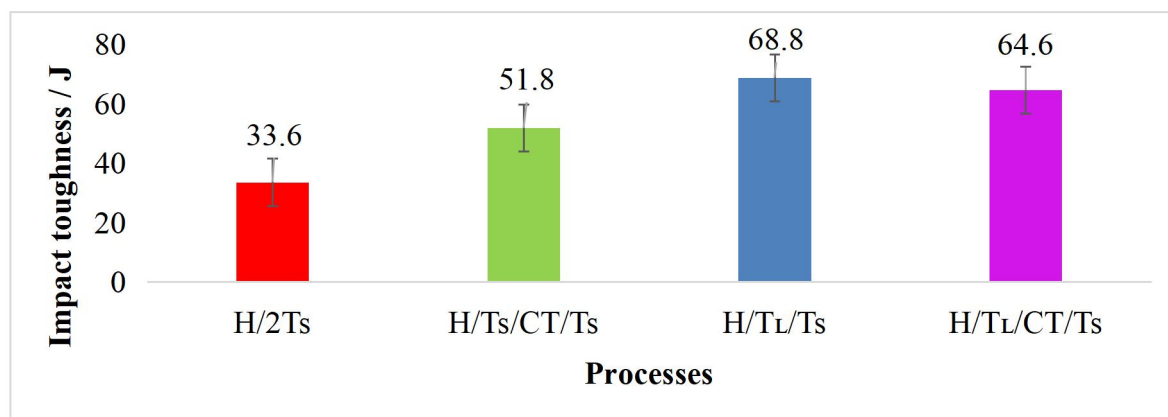


Fig. 8 – Energia absorvida no ensaio charpy.

As amostras com o primeiro revenido em 180 °C apresentaram a maior tenacidade ao impacto, fato que pode ser explicado pela expectativa de carbeto mais finos e em menor quantidade em função da menor temperatura de revenido.

Para as rotas com revenido na temperatura de endurecimento secundário (T_s), o uso de CT resultou em um aumento de 54% na energia de fratura, fato que pode estar associado com o menor teor de carbono, menor tetragonalidade e lâminas de martensita mais finas após a criogenia, conforme reportado por Yan et al. (2025).

3.3 Propriedades tribológicas

A Tabela 6 e a fig. 9 apresentam a perda de massa após o teste de desgaste abrasivo. Comparando-se as rotas H/2 T_s e H/ T_s /CT/ T_s observa-se que a criogenia reduziu a perda de massa em 41%. Para as rotas com primeiro revenido em baixa temperatura a perda de massa foi sensivelmente maior chegando a um aumento de 140% na comparação entre as amostras H/ T_L / T_s e H/2 T_s .

A menor dureza/microdureza pode explicar o aumento de desgaste nas amostras com primeiro revenido em baixa temperatura. Contudo, para amostras T_s , o CT resultou em diminuição de dureza, mas aumento da resistência ao desgaste.

Tabela 6 – Teste de desgaste.

| Nomenclatura | Perda de massa (%) | Varição ^a | Desvio padrão | Varição do desvio padrão | Coefficiente de variação |
|---------------------|--------------------|----------------------|---------------|--------------------------|--------------------------|
| H/2 T_s | 0.043% | - | 0.0024 | - | 5.6% |
| H/ T_s /CT/ T_s | 0.025% | - 41.8% | 0.0014 | - 41.6% | 5.4% |
| H/ T_L / T_s | 0.060% | 39.5% | 0.0029 | 20.8% | 4.8% |
| H/ T_L /CT/ T_s | 0.058% | 34.8% | 0.0024 | - | 4.2% |

^a Comparação com a amostra H/2 T_s .

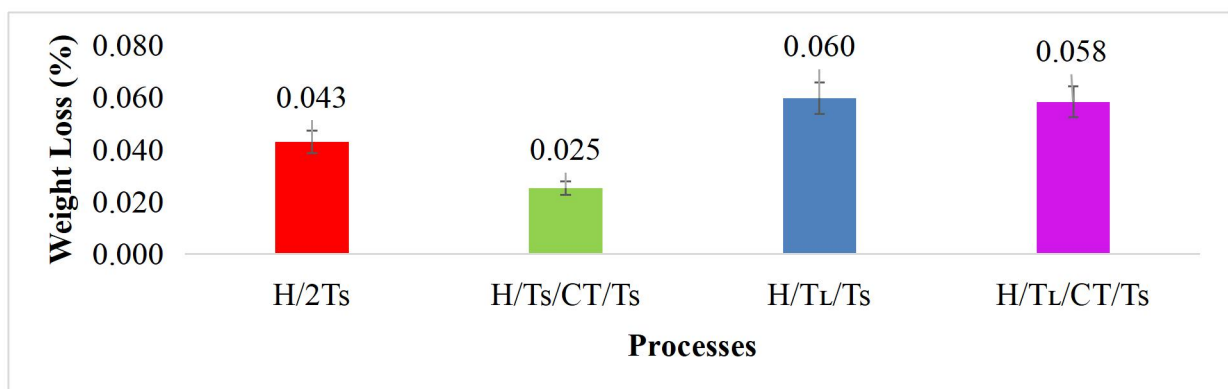


Fig. 9 – Perda de massa após ensaio de desgaste.

De acordo com López-Leyva et al. (2023), a melhoria do desempenho tribológico do aço ferramenta AISI H13 após CT não está necessariamente associada ao aumento da dureza, mas sim, ao refinamento das ripas de martensita e à formação de carbeto finos uniformemente distribuídos na matriz. Assim, a maior densidade de carbeto atua como barreira mecânica à propagação de microtrincas e à nucleação de cavidades de fadiga localizada (pitting), reduzindo a largura das microtrincas e minimizando a remoção progressiva de material.

3.4 Análise Microestrutural

Para a análise da microestrutura do material investigado, foram realizadas análises em espectroscopia Raman, MEV e XRD.

3.4.1 Espectroscopia Raman

A técnica de Raman Spectroscopy permite identificar as ligações químicas entre o carbono e os demais elementos químicos. Na análise apresentada na Fig. 10, as rotas submetidas ao CT exibem os picos mais intensos de Cr, assim como dos picos D e G, característicos do carbono, associados ao modo vibracional E_{2g} do grafite sp^2 , e a desordem estrutural decorrente da presença de sítios de carbono amorfo sp^3 , respectivamente. A assimetria característica dos espectros resulta da sobreposição de duas bandas amplas, localizadas aproximadamente em 1340 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , conforme Hohemberger et al (2024).

Os picos mais acentuados para C e Cr indicam uma maior quantidade de carbeto de cromo após a CT. Além disso, os carbeto identificados na análise são sensivelmente menores que $1\text{ }\mu\text{m}$, diâmetro do feixe de laser. Desta forma, é possível inferir que após o CT existe uma quantidade sensivelmente maior de nanocarbeto de Cromo no material, especialmente quando o primeiro revenido foi realizado em 180°C .

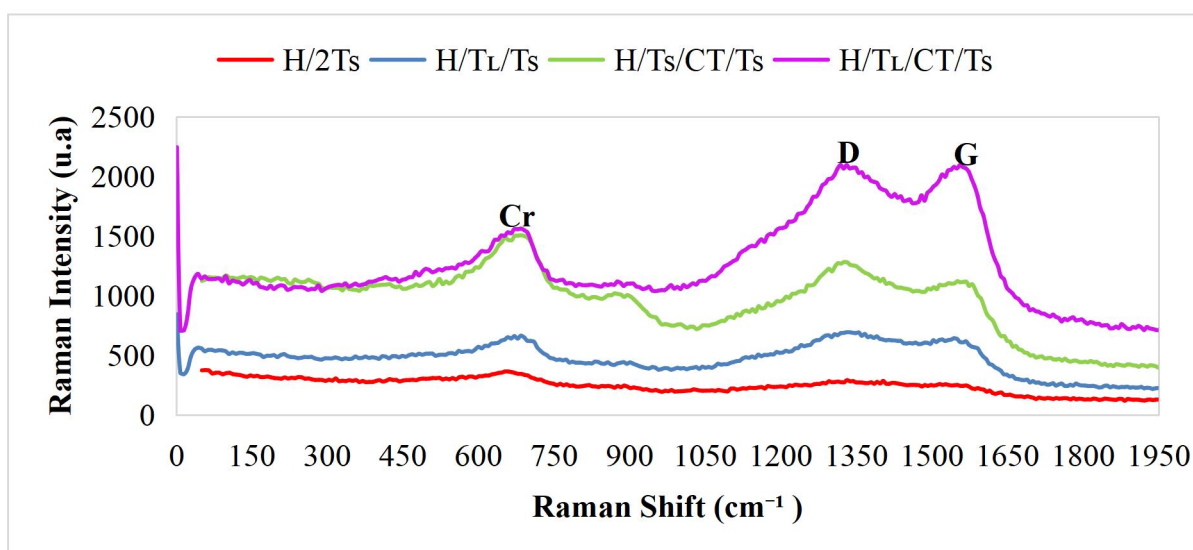


Fig. 10 – Espectroscopia Raman do aço AISI H13 após TT.

3.4.2 Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV

A microestrutura do material após tratamento térmico é mostrada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). É possível identificar uma quantidade significativa de carbeto menores que 500 nm após o revenido, mesmo sem o uso de CT. (fig. 11 a, c).

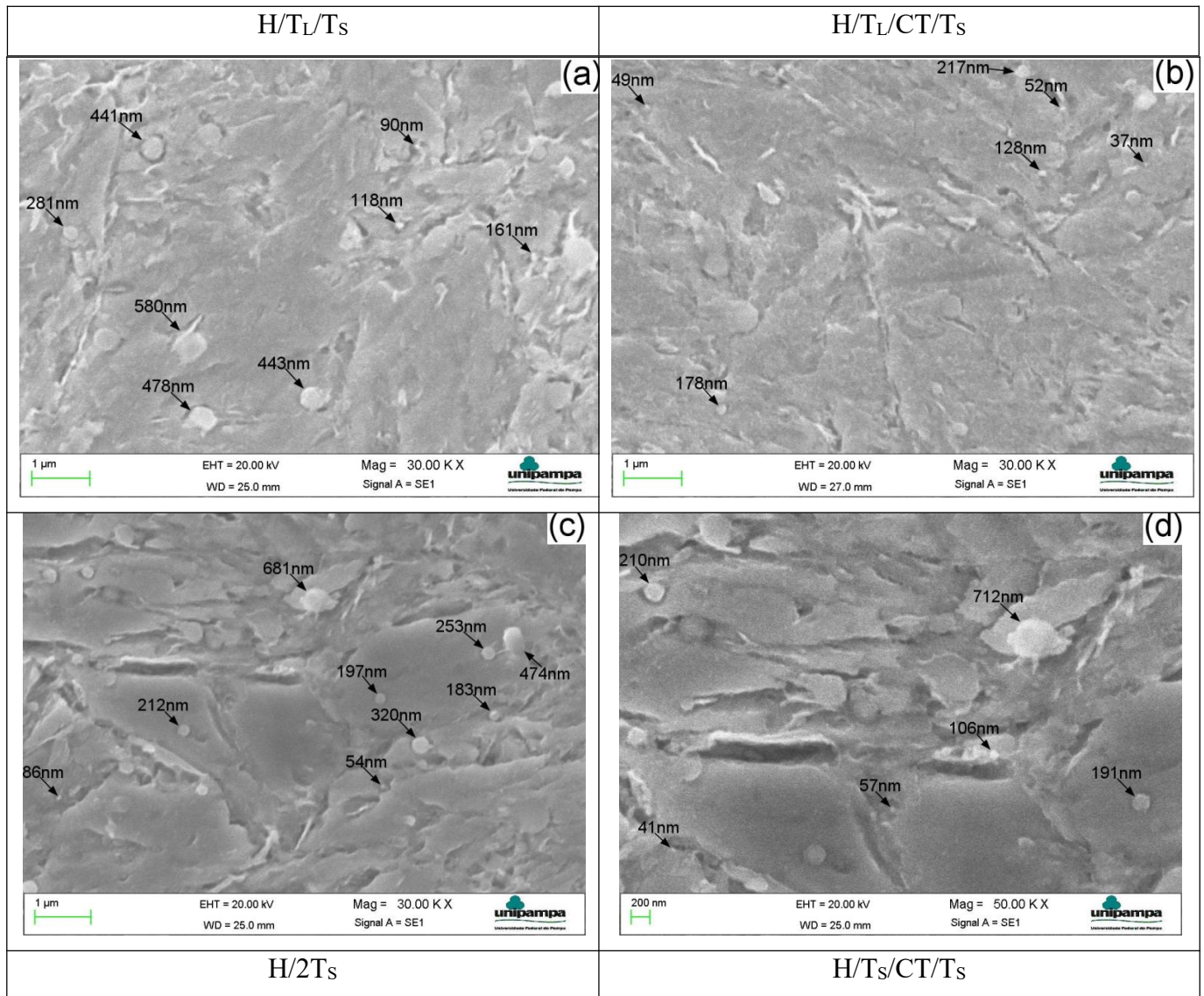


Fig. 11 – Microestrutura obtida por MEV para as 4 rotas investigadas.

As figuras 12 e 13 mostram a formação de carbeto em forma de bastão uniformes (indicados por setas), especialmente para amostras revenidas a 180°C (fig. 12a), denominados filmes de carbeto.

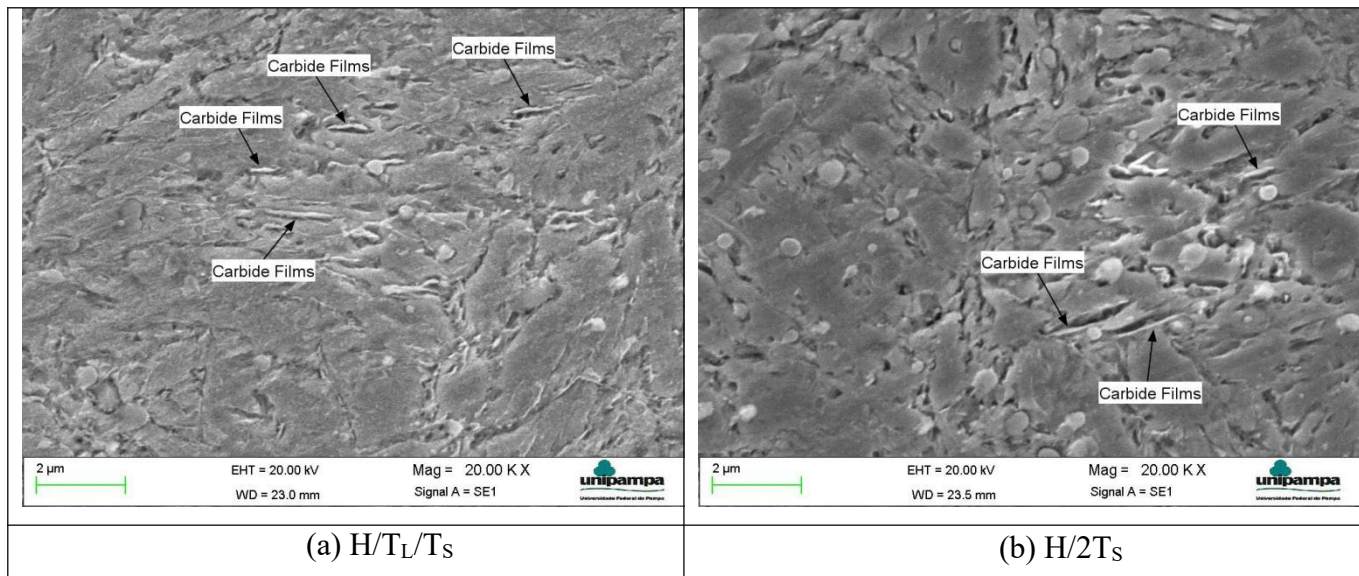


Fig. 12. Morfologia dos carbetos: estrutura mais espessa em amostras sem CT.

Conforme observado na figura 13, para as amostras tratadas com CT, os carbetos em bastão são muito mais finos.

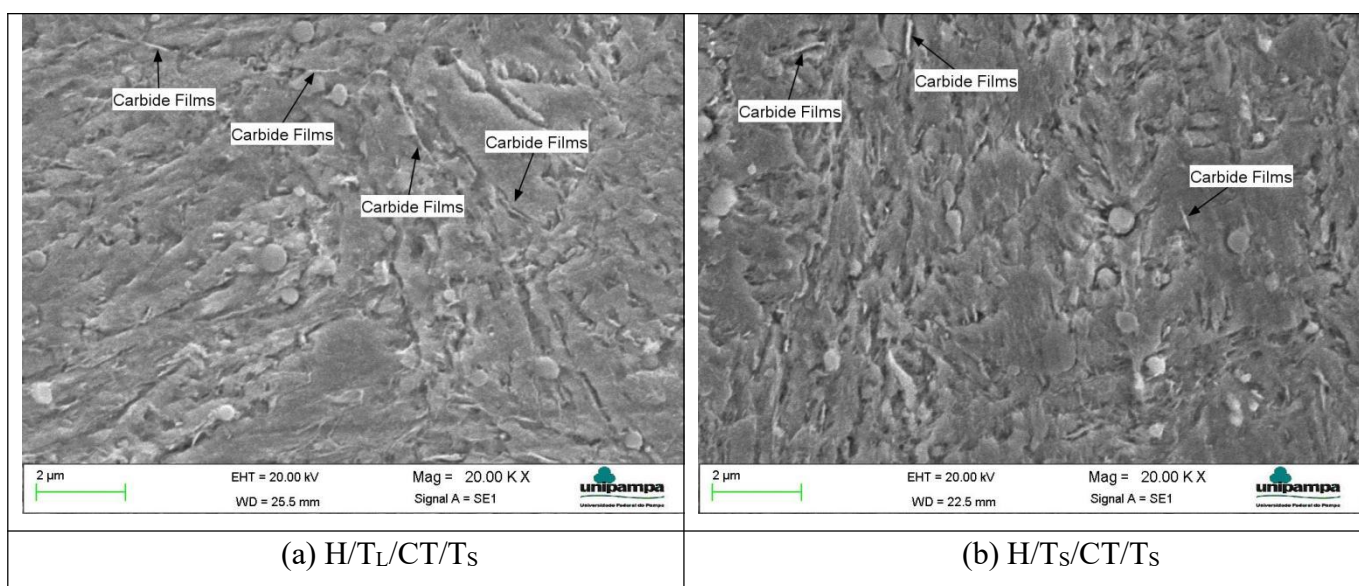


Fig. 13. Morfologia dos carbetos: carbetos em forma de bastão mais finos e curtos para amostras com CT.

A formação de carbetos esféricos ou em forma de bastões pode ser explicada pela energia interfacial. Em temperaturas de revenimento mais altas (520 °C), a difusão de C é maior e, portanto, a forma tende a ser mais esférica e a precipitar em regiões ricas em carbetos, a fim de reduzir a área interfacial, enquanto em temperaturas mais baixas a difusão é mais difícil, favorecendo a precipitação de carbetos em forma de bastões nos contornos de grão e vazios.

Comparando as figuras 12 (sem CT) e 13 (com CT), parece que os filmes de carbetos são muito mais finos e curtos após o CT (fig. 13 a,b). No entanto, não foram observados filmes

contínuos nos contornos de grão e, portanto, a fratura intergranular relatada por Kim et al. (1982) não é esperada.

Como a análise Raman (fig. 10) indica uma quantidade significativamente maior de nanocarbeto de Cr após o CT, e isso não é observado por MEV mesmo com ampliação de 50.000x, infere-se que os carbeto formados após o CT são menores que 50 nm. De acordo com os resultados obtidos, parece apropriado classificar os carbeto pelo seu tamanho e não pelo processo de fabricação. Portanto, neste trabalho, o termo carbeto terciário é utilizado quando o seu tamanho é inferior a 50 nm. Esse comportamento está em consonância com o que foi descrito por Das et al. (2007, 2009B), os quais demonstraram que o tratamento criogênico promove o aumento da taxa de nucleação e precipitação de carbeto secundários e terciários. Esse processo resulta em partículas menores, mais finas e homogêneas distribuídas.

Kara et al. (2025) reportam que a criogenia não apenas modifica o tamanho e a morfologia dos carbeto, mas também altera sua natureza química. Enquanto os tratamentos convencionais favorecem a formação de carbeto do tipo M_7C_3 , o CT promove a nucleação de carbeto M_2C e MC , de menor tamanho e maior estabilidade térmica, que resultam em aumento simultâneo da dureza, tenacidade e resistência ao desgaste, uma vez que são mais estáveis, dificultando a propagação de trincas e contribuindo para uma melhor distribuição das tensões internas durante solicitações mecânicas e térmicas.

Estudos realizados por López-Leyva et al. (2023) correlacionam a melhora do desempenho tribológico do aço AISI H13 após CT à maior densidade, refinamento e distribuição mais homogênea dos carbeto, precipitados durante os estágios subsequentes de revenido, que atuam como obstáculos mecânicos à ação das partículas abrasivas, minimizando o efeito de microploughing.

Esses resultados sustentam a compreensão de que a melhora da resistência ao desgaste após CT está associada ao refinamento e à redistribuição dos carbeto, mais do que o aumento da dureza do material. Além disso, Dhokey et al. (2025) enfatizam que o uso de revenidos em baixas temperaturas, em combinação com o CT, favorece a nucleação de nanocarbeto de elevada estabilidade e, portanto a melhora da resistência ao desgaste associado ao aumento das interfaces matriz-carbeto e à consequente restrição à movimentação de discordâncias, mesmo quando há uma ligeira redução na dureza do material.

As figuras 14 e 15 mostram a fratura transgranular por MEV após o teste de impacto Charpy. A fratura observada pode ser classificada como do tipo monotônica, caracterizada por ocorrer de forma instantânea, em um único evento de carregamento, compatível com as solicitações associadas com o ensaio Charpy. São observadas características típicas de uma

fratura semifrágil, tais como facetas de clivagem, regiões rugosas e algumas áreas dimples.

Observa-se que as amostras com duplo revenido em 520 ° C apresentam a maior quantidade de áreas de clivagem, em especial a rota H/2T_s (fig. 14a) redução quando CT foi usado (H/T_s/CT/T_s - fig. 14b), que também apresentou superfície mais rugosa.

Amostras com primeiro revenido em baixa temperatura (180°C) mostram um comportamento mais dúctil (fig. 15a). As áreas de clivagem são reduzidas e a rugosidade da superfície aumenta sensivelmente, especialmente para a amostra H/T_L/CT/T_s (fig. 15b).

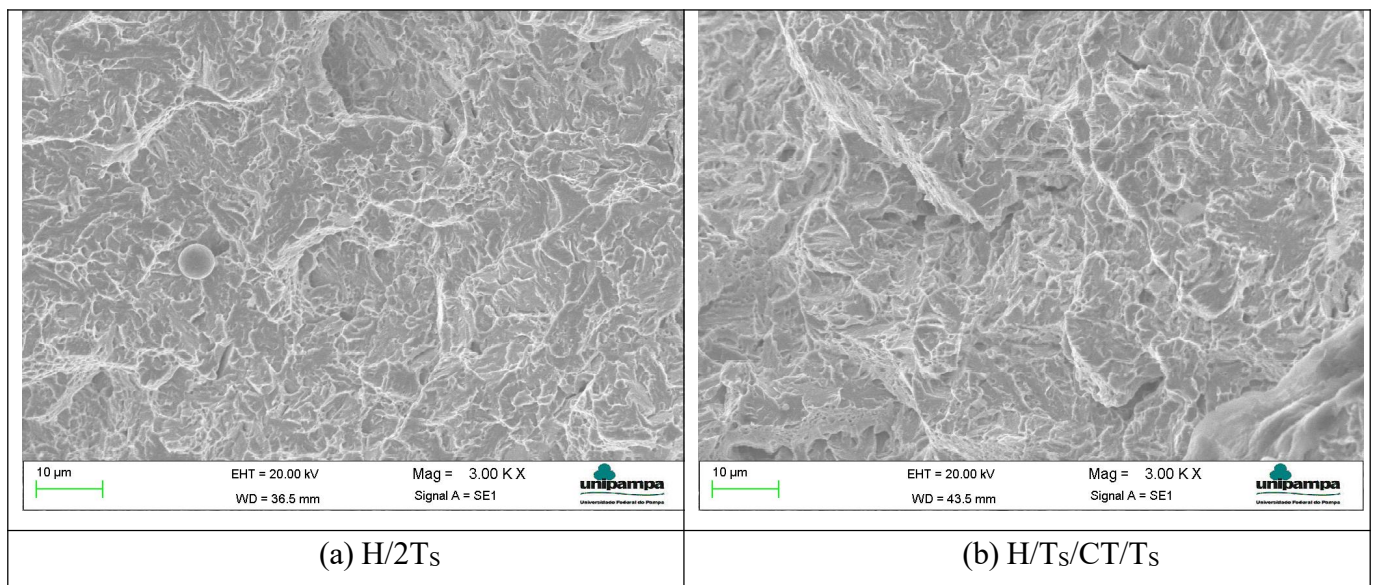


Fig 14. Superfície de fratura após o teste de impacto para amostras revenidas em 520°C.

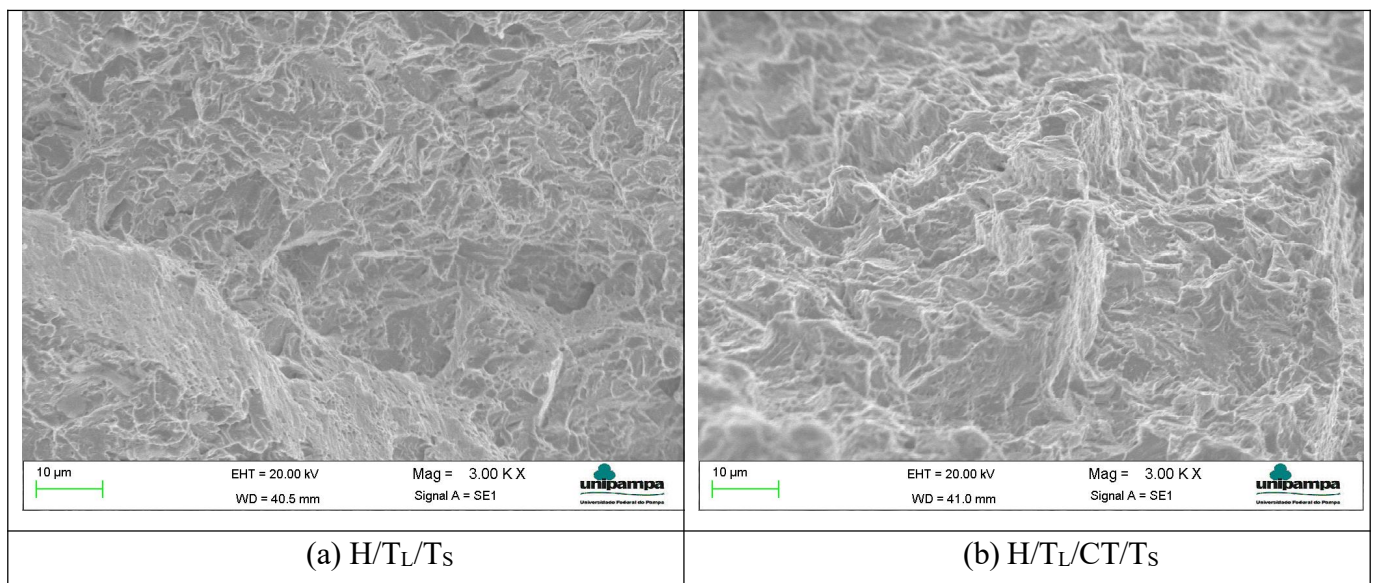


Fig 15. Superfície de fratura após teste de impacto para amostras revenidas em 180/520°C.

O comportamento observado está em consonância com os resultados apresentados por

Dhokey et al. (2021), que demonstram que o revenido em temperaturas próximas a 200°C, após o CT, favorece a nucleação de carbeto nanométricos.

De modo semelhante, Li et al. (2023) relatam que o uso do CT promove a precipitação de carbeto fino durante o revenido devido à redução do teor de carbono dissolvido na matriz martensítica. Esse fenômeno, associado à homogeneização da microestrutura e ao aumento da densidade de carbeto secundários, contribui diretamente para o aprimoramento da resistência ao desgaste e da tenacidade.

Çiçek et al. (2015) reforçam que a aplicação do CT em aço AISI H13 favorece não apenas precipitação mais uniforme de carbeto, mas também a melhor coesão com a matriz martensítica, reduzindo a tensão na interface martensita/carbeto e a nucleação de microvazios durante o carregamento. Essa característica é compatível com as superfícies fraturadas observadas nas amostras com CT deste estudo, que apresentaram aspecto predominantemente dúctil, com presença de microcavidades uniformemente distribuídas, que resultou em maior resistência à propagação de trincas e maior tenacidade.

Resultados análogos foram reportados por Pérez e Belzunce (2015), que observaram o refino de carbeto e aumento da tenacidade em amostras do aço AISI H13 submetidas ao CT. Neste sentido, a precipitação de carbeto secundários finamente dispersos na matriz martensítica contribui para uma redistribuição homogênea das tensões internas, reduzindo o acúmulo localizado de deformação plástica. Esse comportamento justifica a maior coesão interfacial observada nas amostras tratadas criogenicamente no presente trabalho.

Kara et al. (2025) destacam que a aplicação do CT em aço ferramenta promove a formação de carbeto do tipo MC e M₂C, ricos em elementos como V, W e Mo, em detrimento de M₇C₃ ricos em Cr, resultando em uma estrutura mais homogênea e mecanicamente estável.

No presente estudo, não foram observados picos de V e Mo na análise Raman (fig. 10), indicando que os nanocarbeto são predominantemente de Cromo.

Zhang Y. et al. (2025) demonstram em estudos sobre aço maraging que o tratamento criogênico promove contração de rede e aumento da densidade de discordâncias. Durante o revenimento subsequente, a liberação controlada da energia facilita a difusão de elementos de liga e a formação de austenita reversa em filmes finos, o que melhora o equilíbrio entre resistência e tenacidade.

Esse mecanismo de alívio e redistribuição de tensões internas pode justificar o comportamento mais dúctil observado nas amostras criogenicamente tratadas neste estudo, nas quais predominam superfícies de fratura caracterizadas por dimples finos e

uniformemente distribuídos, em detrimento de facetas de clivagem.

Yarasu et al. (2025), reportam um aumento de até 68% na tenacidade à fratura de aços ferramenta tratados com vários ciclos de CT. O aumento da tenacidade foi associado à formação de martensita refinada com elevada densidade de discordâncias, nanotwins e carbeto nanométricos homogêneos. Esses aspectos microestruturais contribuem para o aumento da energia de deformação e para o retardo na nucleação de trincas, promovendo um modo de fratura mais dúctil.

3.4.3 Medição de Austenita Retida

Os resultados não indicaram a presença de Austenita Retida (AR) em nenhuma das condições de tratamento térmico avaliadas, inclusive em amostras somente temperadas. Esse comportamento pode ser atribuído ao baixo teor de carbono do aço AISI H13, que reduz significativamente a estabilidade da austenita à temperatura ambiente. Assim, embora seja possível que o material investigado possua pequenas quantidades de AR, a fração volumétrica existente é presumivelmente próxima de zero, ficando abaixo do limite de detecção do método empregado (Fantineli et al. 2020).

A Fig 16 apresenta a simulação numérica realizada no software QForm UK, com o objetivo de calcular a fração volumétrica de RA do aço AISI H13 na etapa de austenitização (Fig. 16 (a)) e posteriormente após têmpera (Fig. 16 (b)), utilizando os mesmos parâmetros de tratamento térmico e a mesma composição química do material estudado.

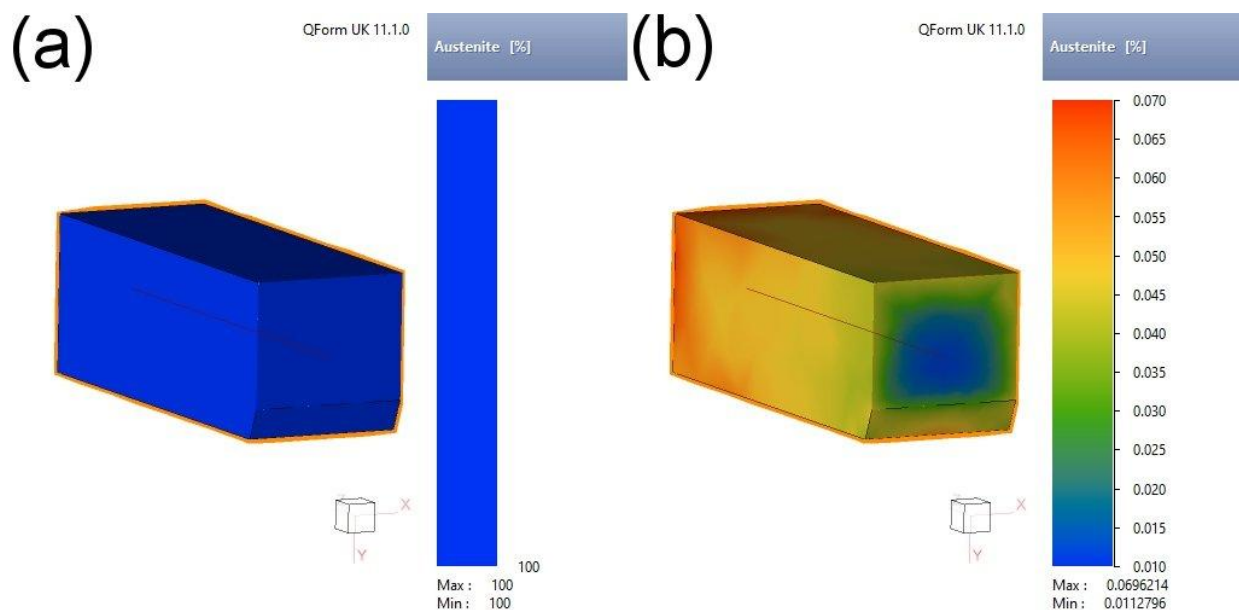


Fig. 16 – Simulação Qform UK AISI H13.

(a) % de austenita pré têmpera; (b) % de austenita pós têmpera.

Os resultados evidenciam que, no estado austenitizado, o material apresentou aproximadamente 100% de Austenita. Após a têmpera, entretanto, observa-se a transformação quase integral da austenita em martensita, resultando em cerca de 0,01% (mínimo) e 0,069% (máximo) de AR, coerente com os resultados experimentais.

A ausência de AR é relevante, pois permite associar as modificações das propriedades mecânicas e tribológicas do aço investigado a outros fatores microestruturais, como mudanças na martensita e na cinética de precipitação de nanocarbetos.

4 DISCUSSÃO

O uso do CT resultou em um aumento simultâneo da tenacidade e resistência ao desgaste em relação à amostra de referência ($H/2T_s$), enquanto a realização do primeiro revenido em baixa temperatura (180°C) resultou em um aumento significativo de tenacidade, mas em uma redução da resistência ao desgaste.

Estudos conduzidos por Dhokey et al. (2021, 2025) sugerem que, após CT, o uso de revenidos em temperaturas bem abaixo da temperatura de endurecimento secundário (soft tempering), favorece a precipitação homogênea de carbetos finos e limita o seu crescimento, melhorando assim, a tenacidade da matriz martensítica e a resistência ao desgaste.

É importante mencionar que Dhokey et al. (2021, 2025) empregaram o soft tempering após o primeiro revenido em temperatura de endurecimento secundário, enquanto no presente trabalho, ele foi realizado no primeiro revenido, na tentativa de potencializar ainda mais o refino microestrutural e a nucleação de carbetos terciários, o que resultou em melhora sensível da tenacidade, mas em redução da resistência ao desgaste.

Weng et al. (2020), destacam a capacidade da criogenia de aumentar simultaneamente tenacidade e resistência mecânica em aços estruturais através do refinamento da martensita e ferrita. Comportamento similar foi observado por Jovicevic-Klug e Podgornik (2020B), ao observarem aumento simultâneo de tenacidade e resistência à fadiga após CT em aços rápidos, mesmo sem alteração significativa da dureza, em conexão com a distribuição homogênea de carbetos, refinamento de carbetos e formação de martensita lamelar mais fina.

Essa análise é consistente com Li et al. (2023), que observaram precipitação de carbetos do tipo M_6C e refino das ripas de martensita após CT do aço AISI H13, resultando em menor densidade e menor comprimento de trincas por fadiga térmica.

O duplo revenido realizado em temperatura de endurecimento secundário: 520°C ($H/2T_s$) resultou em maiores valores de dureza/microdureza (54,68 HRC/626,13 $HV_{0,5}$). Quando a

criogenia foi aplicada para as mesmas condições de revenido (H/T_S/CT/T_S), a dureza/microdureza caiu sensivelmente (52,17 HRC/575 HV_{0,5}). Este comportamento pode ser explicado pela redistribuição do carbono induzido pela contração da martensita durante resfriamento em temperatura próxima do nitrogênio líquido, com a consequente redução da tetragonalidade da martensita (Xu, 2022).

De acordo com Zheng et al. (2025), a variação da dureza em aços de endurecimento secundário (Cr, Mo, V), está intimamente relacionada à evolução dos carbeto M₂C e M₂₃C₆ durante o revenido, sendo que o aumento de dureza ocorre apenas em uma faixa ótima de temperatura (~550°C) onde a precipitação de M₂C é refinada e homogênea. Acima desse limite, o crescimento e a coalescência dos carbeto levam à redução da dureza, porém favorecem maior ductilidade e estabilidade da matriz.

Fantinel et al. (2020) e Parciannello et al. (2023), observaram que o CT reduz o desvio padrão das medições de dureza/microdureza para o aço AISI M2 devido à homogeneização da distribuição de carbeto. No presente trabalho, o desvio padrão foi relativamente baixo, não sendo observada diferenças significativas após o uso de CT, possivelmente porque o aço AISI H13 seja bem mais homogêneo do que o aço AISI M2.

A tenacidade ao impacto das amostras sem criogenia pode ser explicada pela dureza/microdureza. A rota H/2T_S, de maior dureza/microdureza, apresentou o menor valor de energia absorvida (33,6 J), enquanto a rota H/T_L/T_S de menor dureza/microdureza apresentou o maior valor de energia absorvida (68,8 J), confirmando a clássica relação inversa entre resistência mecânica e ductilidade. Contudo, a introdução do CT modificou esse comportamento conforme se observa comparando-se a rotas H/T_L/CT/T_S (53,2 HRC/599,3 HV/64,6 J) e H/T_S/CT/T_S (52,2 HRC/575 HV/ 51,8 J).

A comparação entre as amostras H/T_S/CT/T_S e H/T_L/T_S reforça a observação anterior. Ambas possuem dureza (52,2/52,0 HRC) e microdureza (575/570 HV) similares, mas 32,8% de diferença na energia absorvida (51,8/68,8 J) como consequência de mecanismos de fratura distintos, conforme ilustrado nas figuras 14b e 15a.

A resistência ao desgaste também foi sensivelmente diferente (0,025g/0,060g), variação de 140%. Além disso, a rota H/T_S/CT/T_S, apesar de não possuir a maior dureza/microdureza, apresentou a menor perda de massa no ensaio de desgaste abrasivo (0,025g).

Embora a dureza/microdureza seja um parâmetro amplamente utilizado para correlacionar o desempenho mecânico e tribológico de aços ferramenta, os resultados desta pesquisa indicam que elas não são suficientes para explicar o comportamento do aço AISI H13 após CT, evidenciando que outros fatores microestruturais como a natureza e a cinética de precipitação

dos carbetos assim como, sua distribuição, morfologia e estabilidade, desempenham papel determinante nas propriedades finais.

Çiçek et al. (2015) demonstraram que a transformação da austenita retida (AR) em martensita durante o CT e subsequentes etapas de revenido são cruciais para a formação de carbetos finos e homogêaneamente distribuídos. Contudo, diferentemente de outros aços como AISI M2 e AISI D2 e até mesmo aço para moldagem de plástico (Dumond et al. 2025), as amostras de aço AISI H13 investigado neste trabalho não mostraram a presença de AR, mesmo em amostras temperadas e sem revenido. Li et al. (2022) também não identificaram a presença de AR por difração de raios X, que foi observada em quantidade muito baixa por microscopia eletrônica de transmissão – TEM, sob a forma de filmes nanométricos interlamelares: 130 nm antes e 39 nm após CT.

Amostras temperadas em 520/520°C apresentou propagação instável de trincas, associada a facetas de quase-clivagem, conforme observado por Fonseca et al. (2023), e melhoria perceptível após o CT. Por outro lado, amostras temperadas em 180/520 °C mostram uma propagação de trincas mais estável associada a uma superfície mais rugosa e maior quantidade de dimples o que resultou em aumento significativo da tenacidade. No entanto, não foi observada diferença significativa com o uso do CT.

Esse comportamento pode ser explicado pela cinética de precipitação de carbetos de acordo com a temperatura de revenido e do uso de CT. Amostras com duplo revenido na temperatura de endurecimento secundário mostram quantidade bem maior de Carbetos Micrométricos - Large Secondary Carbides (fig. 12-13) o que contribui para a resistência ao desgaste, mas reduz a tenacidade. Por outro lado amostras com primeiro revenido em baixa temperatura (180°C) apresentaram menor quantidade de carbetos micrométricos e maior quantidade de nanocarbeto, resultando em ganho de tenacidade, mas redução de resistência ao desgaste.

Xu et al. (2022) relataram que as fissuras tendem a ocorrer nos carbetos de maior tamanho ou na interface entre os carbetos e a matriz, sugerindo que os carbetos primários (CPs) e os carbetos secundários grandes (CSGs) se agrupam facilmente em uma distribuição não uniforme na região interdireta. Como a martensita apresenta maior ductilidade do que os CPs e os CSGs, cria-se uma concentração de tensão na interface devido à deformação diferenciada.

Kim et al. (1982) reporta que a morfologia dos carbetos em contornos de grão é um fator determinante no comportamento mecânico de aços ferramenta, observando a presença de carbetos dispersos e eventualmente filmes contínuos ao longo dos contornos, após tempera. Esses filmes foram associados a maior suscetibilidade à fratura intergranular, uma vez que atuam como caminhos preferenciais para a nucleação e propagação de trincas. Após revenidos

subseqüentes, entretanto, observou-se a perda de continuidade desses filmes, que se transformaram em carbetos mais espessos e descontínuos, promovendo mudança no modo de fratura de intergranular para predominantemente transgranular.

No presente caso observou-se a presença de precipitados esféricos finos e carbetos em forma de bastões em contornos de grãos, especialmente em amostras revenidas em baixa temperatura e com CT. Contudo, não foi observada fragilização das respectivas amostras uma vez que não foi observada fratura intergranular (Tier, 1998), apenas facetas de clivagem transgranular.

A análise Raman (Fig. 10) mostra picos D e G associadas ao Carbono assim como, pico associado ao Cromo mais intensos, indicando rearranjo das ligações carbono-metal e a formação de maior quantidade de nanocarbetos de Cr e, portanto, contribuem para melhorar a tenacidade do aço. Neste sentido, Fan et al. (2021) mostraram que o aumento do número de ciclos de CT refina os blocos de martensita e aumenta a tenacidade em quase 30%.

Estudos de Yan et al. (2020) mostram que os blocos e lamelas de martensita são mais finos quando o tratamento criogênico é utilizado e, portanto, o aumento dos limites pode dificultar o caminho de propagação da trinca e consumir mais energia. O mesmo comportamento é esperado quando a quantidade de nanocarbetos é aumentada.

De acordo com Fan et al. (2021), os átomos de carbono supersaturados na martensita são extrudados pela contração da rede cristalina sob temperaturas ultrabaixas. Essas partículas finas atuam como núcleos para a precipitação de carbetos mais finos durante o revenido em baixa temperatura. O aumento da energia de nucleação sob tratamento criogênico contribui para uma maior densidade de carbetos secundários pequenos e carbetos terciários (nanocarbetos), especialmente quando se utiliza baixa temperatura de revenido. Os resultados obtidos estão coerentes com trabalhos prévios de Jovicevic-Klug et al. (2022), que sugerem que a eficiência do CT depende da sequência e parâmetros dos tratamentos térmicos e da temperatura de revenido. Neste sentido, Fantineli et al (2020) e Parcianelo et al (2023) enfatizam a forte interdependência entre o CT e a temperatura de revenido, podendo melhorar ou piorar o comportamento mecânico e tribológico de aços ferramenta dependendo da temperatura de austenitização utilizada no processo de têmpera.

5 CONCLUSÕES

Os resultados revelam que as propriedades mecânicas e tribológicas do aço AISI H13 são fortemente influenciadas pela interação entre o revenido e o Tratamento Criogênico - CT,

sugerindo que o processo deve ser projetado como um conjunto de transformações microestruturais e químicas interdependentes.

A integração do tratamento criogênico ao ciclo de tratamentos térmicos possibilitou ganhos simultâneos de resistência ao desgaste e tenacidade, mitigando a relação clássica de antagonismo entre essas propriedades. Esses resultados estão em consonância com a literatura que reporta o refinamento martensítico, redistribuição de carbono e da precipitação homogênea de carbeto fino após o CT.

Revenidos realizados em 520°C maximizaram dureza e microdureza, porém reduziram tenacidade, enquanto revenidos a 180°C favoreceram maior absorção de energia ao impacto, ainda que com menor resistência ao desgaste.

O uso do CT em amostras revenidas na temperatura de endurecimento secundário (520°) resultou em redução da dureza/microdureza, fato associado com a menor tetragonalidade da martensita.

Rotas com sequência de revenidos 180/520 °C resultaram em ganho significativo de tenacidade em relação a rota de referência H/2T_s.

Rotas com sequência de revenidos 520/520 °C apresentaram o melhor desempenho em termo de resistência ao desgaste abrasivo.

A rota H/T_s/CT/T_s apresentou ganhos de tenacidade e resistência ao desgaste em relação a rota H/2T_s.

O aumento de tenacidade em amostras revenidas em 180 °C está associado com a redução de large secondary Carbides e o aumento de nanocarbeto (carbeto terciário).

Não foi identificada a presença de Austenita Retida nas amostras em análises realizadas por XRD e por simulação.

Análises em Espectroscopia Raman indicam que o uso de CT resultou em aumento da quantidade de carbeto terciário, especialmente quando o primeiro revenido foi realizado na temperatura de 180 °C. Amostra com duplo revenido em 520 °C e sem CT apresentaram a menor quantidade de carbeto terciário.

Conclui-se, portanto, que o tratamento criogênico, quando projetado em conjunto com a têmpera e o revenido, torna-se mais eficaz para otimizar simultaneamente dureza, tenacidade e resistência ao desgaste do aço AISI H13, configurando-se como alternativa promissora para aplicações industriais de alto desempenho.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Desenvolvimento da Pesquisa (FUNDEP) pelo apoio financeiro da chamada Rota 2030, à Fundação Federal de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e ao Centro Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento de bolsas de estudo e à empresa Metaltecnica Metalurgica LTDA pela discussão dos resultados com o Sr. Setsuo Nakaharra e a Engenheira Cecilia Bizzoto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBERT, M. Cutting tools in the deep freeze, 1992. *Mod. Mach. Shop* 64(8), 54-61.
- BALDISSERA P, DELPRETE C, 2008. Deep cryogenic treatment: a bibliographic review. *Open J. Mech. Eng.* 2(1), 1-11.
- BARRON, R. F, 1982. Cryogenic treatment of metals to improve wear resistance. *Cryogenics* 22(8), 409-413.
- ÇIÇEK, Adem et al, 2015. Effects of deep cryogenic treatment on the wear resistance and mechanical properties of AISI H13 hot-work tool steel. *J. Mater. Eng. Perform.* 24(11), 4431-4439.
- DAS D. et al, 2007. Effect of Deep Cryogenic Treatment on the Carbide Precipitation and Tribological Behavior of D2 Steel. *Mater. Manuf. Process.* 22(4), 474- 480.
- DAS D, DUTTA A.K, RAY K.K, 2009A. On the refinement of carbide precipitates by cryotreatment in AISI D2 steel. *Philos. Mag.* 89(1) 55–76
- DAS, D.; DUTTA, A. K.; RAY, K. K, 2009B. Optimization of the duration of cryogenic processing to maximize wear resistance of AISI D2 steel. *Cryogenics* 49(5), 176-184.
- DHOKEY, N. B.; MASKE, S. S.; GHOSH, P, 2021. Effect of tempering and cryogenic treatment on wear and mechanical properties of hot work tool steel (H13). *Mater. Today Proc.* 43, 3006-3013.
- DHOKEY N.B. et al, 2025. Effect of Cryosoaking Period and Soft-Tempering Temperature on Wear Behavior of AISI H13 Steel. *J. Mater. Eng. Perform* 34, 12166–12173.
- DUMONT M. et al. 2025. In Situ Monitoring of Retained Austenite Decomposition During Tempering of High-Strength Tool Steels. *Metall. Mater. Trans. A*, 1-14.

FAN S. et al, 2021. Effect of deep cryogenic treatment parameters on martensite multi-level microstructures and properties in a lath martensite/ferrite dual-phase steel. *Mater. Sci. Eng. A* 10, 141022.

FANTINELI, D. G. et al, 2020. Effect of heat and cryogenic treatment on wear and toughness of HSS AISI M2. *J. Mater. Res. Technol.* 9(6), 12354– 12363.

FONSECA, Eduardo B. et al, 2023 Fracture toughness and wear resistance of heat-treated H13 tool steel processed by laser powder bed fusion. *Additive manufacturing* 78, 103862.

GAO X, SUN D, SONG C, LIANG Z, GAO X, LI Y, YANG Z, 2025. Carbon rejection triggered by lattice contraction at low-temperature making nano-bainitic steel toughener. *Materials Research Letters*. DOI: 10.1080/21663831.2025.2575549.

GAVRILJUK VG, SIROSH VA, PETROV YN, TYSHCHENKO AI, THEISEN W, KORTMANN A, 2014. Carbide precipitation during tempering of a tool steel subjected to deep cryogenic treatment. *Metall Mater Trans A* 45:2453–2464.

GILL S. S., et al, 2011. Metallurgical principles of cryogenically treated tool steels - a review on the current state of science. *Int. J. Adv. Manuf. Tech.* 54, 59-82.

HOHEMBERGER L.F, AZZI P.C, ZAPATA M.J.M, CAMPANELLI D.A, MENEZES J.W, ZEGARRA L.B.R, JACINTO C, ARMAS L.E.G, 2024. Applicability of few layer graphene derived from annoni grass biomass on the mechanical properties of cement mortars *Diamond & Related Materials* 149, 111610.

HUANG, J. Y. et al, 2003. Microstructure of cryogenic treated M2 tool steel. *Mater. Sci. Eng. A* 339(1-2), 241-244.

JOVIČEVIĆ-KLUG P. et al, 2022. Influence of heat treatment parameters on effectiveness of deep cryogenic treatment on properties of high-speed steels. *Mater. Sci. Eng. A* 829, 142157.

JOVIČEVIĆ-KLUG P, PODGORNIK B, 2020B. Comparative study of conventional and deep cryogenic treatment of AISI M3: 2 (EN 1.3395) high-speed steel. *J. Mater. Res. Technol.* 9(6), 13118-13127.

JOVIČEVIĆ-KLUG P, PODGORNIK B, 2020A. Review on the effect of deep cryogenic treatment of metallic materials in automotive applications. *Metals* 10(4), 434.

KAMODY D.J, 1999. Cryogenic Process Update. *Adv. Mater. Processes* 155, 6.

KARA F. FILIZ S, YAMIÇ C, 2025. Investigation of the effect of shallow and deep cryogenic treatment on wear and impact performance of DIN 1.2344 steel. *J. Mater. Res. Technol.* 35, 4553-4565.

KIM C, JOHNSON A. R, HOSFORD W.F, 1982. Fracture toughness of AISI M2 high-speed steel and corresponding matrix tool steel. *Metall. Mater. Trans. A* 13(9), 1595-1605.

LI J. et al, 2023. Effects of deep cryogenic treatment on the microstructure evolution, mechanical and thermal fatigue properties of H13 hot work die steel. *J. Mater. Res. Technol.* 27, 8100-8118.

LI S. et al, 2022. Carbides precipitation and kinetics of H13 steel subjected to deep cryogenic treatment. *Mater. Sci. & Tech.* 38(16), 1376-1389.

LI S. et al, 2013. Experimental verification of segregation of carbon and precipitation of carbides due to deep cryogenic treatment for tool steel by internal friction method. *Mater. Sci. Eng. A* 575, 51-60.

LÓPEZ-LEYVA A, LUIS-PANTOJA G, JUAREZ-ISLAS J.A. I. MEJÍA-CABALLERO I. CAMPOS-SILVA I, 2023. Influence of Heat and Cryogenic Treatments on the Abrasive Wear Behavior of H13 Tool Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance – JMEPEG*: <https://doi.org/10.1007/s11665-023-07865-x>

MENG F. et al, 1994. Role of Eta-carbide Precipitations in Wear Resistance Improvements of Fe-12Cr-Mo-V-1.4C Tool Steel by Cryogenic Treatment. *ISIJ International* 34 (2), 205-210.

PARCIANELLO C.T. et al, 2023. Influence of the heat treatment on the mechanical and tribological properties of cryogenically treated AISI M2 steel. *J. Mater. Res. Technol.* 26, 6462–6475.

PÉREZ M, BELZUNCE F.J, 2015. The effect of deep cryogenic treatments on the mechanical properties of an AISI H13 steel. *Mater. Sci. Eng. A* 624, 32-40.

RHYIM Y.M. et al, 2006. Effect of deep cryogenic treatment on carbide precipitation and mechanical properties of tool steel. *Solid State Phenom.* 118, 9-14.

SHINDE T, DHOKEY N.B, 2017. Influence of Tertiary Carbides on Improving Fatigue Limit of H13 Die Steels *Metallogr. Microstruct. Anal.* 6, 398–406

TIER M, BLOYCE A, BELL T, STROHAECKER T. Wear of plasma nitrided high speed steel.

Surf Eng 1998;14(3):223e7.

TYSHCHENKO A, THEISEN W, OPPENKOWSKI A, SIEBERT S, RAMUZUMOVA O.N. SKOBLIKA A.P., 2010. Low-temperature martensitic transformation and deep cryogenic treatment of a tool steel. Mater Sci Eng A. 527:7027–7039.

VILLA M, HANSEN M.F, SOMERS M.A.J, 2017. Martensite formation in Fe-C alloys at cryogenic temperatures. Scr. Mater. 141, 129-132.

VILLA M, SOMERS M.A.J, 2020. Cryogenic treatment of an AISI D2 steel: The role of isothermal martensite formation and “martensite conditioning”. Cryogenics 110, 103131.

WENG Z et al, 2020. The reinforcement role of deep cryogenic treatment on the strength and toughness of alloy structural steel. Mater. Sci. Eng. A 772, 138698.

WIGLEY, D.A, 1985. Materials and techniques for model construction. No. NASA-CR-172620.

WILKINS, C. Cryogenic processing; the big chill. EDM Today, v. 1, p. 36-44, 1999.

XU G., 2022. Microstructural variations and mechanical properties of deep cryogenic treated AISI M35 high-speed steel tempered at various temperatures. J. Mater. Res. Technol. 17, 3371-3383.

YAN J, ZHANG C, GUO J, DONG G, WANG S, GAO J, WU H, ZHAO H, LU J, HUANG Y, MAO X, 2025. Investigating the influence mechanisms of cryogenic treatment on mechanical properties and wear resistance of AISI 4340 steel. Journal of Materials Research and Technology 38, 3264–3276.

YAN Z , LIU K, ECKERT J, 2020. Effect of tempering and deep cryogenic treatment on microstructure and mechanical properties of Cr–Mo–V–Ni steel Materials Science & Engineering A 787, 139520

YANG, H.-S. et al, 2006. Effect of cryogenic treatment on the matrix structure and abrasion resistance of white cast iron subjected to destabilization treatment. Wear 261 (10), 1150-1154, 2006.

YARASU V. et al, 2025. Microstructure and mechanical performance of AISI D2 tool steel after standard and modified deep cryogenic treatment. Materialia 41, 102433.

ZHANG Y. et al, 2025. Effect of deep cryogenic treatment on microstructure and mechanical

properties of 18Ni(200) cryogenic maraging steel. *J. Mater. Res. Technol.* 35, 4280-4290.

ZHENG Y. et al, 2025. Research on microstructure evolution and carbide transformation behavior during the quenching and tempering processes of secondary hardening steel. *J. Mater. Res. Technol.* 36 (May–June), 8088-8107.