

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

"Envelhecimento na Martensita Induzida
por Deformação em Aços Tipo AISI 304"

Autor: Luciana Spíndola Sales
Orientador: Berenice Mendonça Gonzalez
Co-orientador: Cynthia Serra Batista Castro
Abril/ 2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Luciana Spíndola Sales

"Envelhecimento na Martensita Induzida
por Deformação em Aços Tipo AISI 304"

Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Metalurgia Física
Orientador: Berenice Mendonça Gonzalez
Co-orientador: Cynthia Serra Batista Castro

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2006

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que contribuíram de uma forma ou de outra para a realização deste trabalho, e especialmente:

À professora Berenice pela oportunidade de realizar este trabalho, pela disponibilidade e dedicação na orientação e pelo carinho.

À Cynthia, pela co-orientação e disposição, indispensáveis na conclusão deste trabalho e pelo apoio e amizade.

À Marta, pela amizade e apoio durante esses dois anos de trabalho.

À Andréia, pelas análises de raios X e pela amizade.

Aos colegas, professores e funcionários do departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG.

À Cia. de Aços Especiais Itabira - ACESITA, pelo fornecimento de materiais e serviços.

À Belgo - Arcelor Brasil pelo apoio e incentivo na conclusão deste trabalho.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

SUMARIO

Lista de Figuras	v
Lista de Notações	ix
Resumo	xi
Abstract	xii
Capítulo 1: Introdução	13
Capítulo 2: Objetivos	14
Capítulo 3: Revisão Bibliográfica	15
3.1. Aços Inoxidáveis Austeníticos	15
3.1.1. Propriedades Mecânicas dos Aços Inoxidáveis Austeníticos	16
3.2. Martensita Induzida por Deformação	19
3.3. Envelhecimento por Deformação	26
3.3.1. Envelhecimento Após Deformação	28
3.3.2. Cinética de Envelhecimento Após Deformação	30
3.4. Envelhecimento por Deformação em Aços Inoxidáveis Austeníticos	36
3.5. Envelhecimento na Martensita	37
Capítulo 4: Metodologia	56
4.1. Material	56
4.2. Pré-deformação em Tração	56
4.3. Tratamentos de Envelhecimento	57
4.4. Ensaios de Tração	57
4.5. Determinação das Fases Presentes e Medida da Fração Volumétrica	58
4.6. Determinação da Cinética de Envelhecimento e Mecanismos Envolvidos	62
Capítulo 5: Resultados e Discussão	63
5.1. Propriedades Mecânicas do Material como Recebido e Pré-deformado	63
5.2. Determinação das Fases Presentes e Medida da Fração Volumétrica	64
5.3. Variação das Propriedades Mecânicas com o Tempo e a Temperatura de Envelhecimento	66
5.4. Determinação da Cinética de Envelhecimento e Mecanismos Envolvidos	75
Conclusões	83
Referências Bibliográficas	84

Lista de Figuras

- Figura 3.1 - Influência dos elementos de liga no endurecimento por solução sólida em aços inoxidáveis austeníticos (Pickering, 1976). 17
- Figura 3.2 - Representação esquemática da relação entre martensita induzida por tensão e martensita induzida por deformação (Castro, 2003). 21
- Figura 3.3 - Fração volumétrica de ϵ e α' para o aço inoxidável 304L em função da deformação, em diferentes temperaturas (adaptado de Guntner e Reed, 1962). 24
- Figura 3.4 - Variação da fração volumétrica de martensita com a deformação por trefilação e com o teor de cobre de um aço AISI 304 (Choi e Jin, 1997). 25
- Figura 3.5 - Envelhecimento por deformação de um aço com 0,03%C tratado a 60°C e tempos indicados (Leslie, 1982). 33
- Figura 3.6 - Envelhecimento por deformação da liga Fe-0,02%N (A) têmpera a partir de 500°C, deformado de 3%, envelhecido a 100°C; (B) temperado de 500°C, envelhecido em 48h a 100°C, deformado de 3%, re-envelhecido a 100°C (adaptado de Leslie, 1982). 34
- Figura 3.7 - Limite de escoamento do aço AISI 304 deformado nas condições indicadas, a -196°C, e após envelhecimento durante 90 minutos nas temperaturas descritas (Mangonon e Thomas, 1970). 39
- Figura 3.8 - Limite de resistência do aço AISI 304 deformado nas condições indicadas, a -196°C, e após envelhecimento durante 90 minutos nas temperaturas descritas (Mangonon e Thomas, 1970). 41
- Figura 3.9 - Difractogramas de raios X do aço inoxidável austenítico após deformação de 10% a -196°C (a) Seguido de envelhecimento a 100°C e 90 minutos; (b) Envelhecimento a 200°C e 90 minutos e (c) Envelhecimento a 400°C e 90 minutos (Mangonon e Thomas, 1970). 42
- Figura 3.10 - Variação na saturação magnética do aço inoxidável 304 após os tratamentos termomecânicos indicados e tempo de envelhecimento de 90 minutos (Mangonon e Thomas, 1970). 43

- Figura 3.11 - Variação da ferrita equivalente (fração volumétrica de martensita) em função da deformação a frio do aço AISI 304 (onde “□” está relacionado ao aço deformado a frio e envelhecido e “○” refere-se ao aço deformado a frio apenas) (Mukhopadhyay *et al.*, 1995). 45
- Figura 3.12 - Mudança na FVM com a temperatura de envelhecimento. Amostras envelhecidas 30 minutos (Rathbun *et al.*, 2000). 46
- Figura 3.13 - Variação do limite de resistência com a temperatura de envelhecimento para amostras envelhecidas 30 minutos (Mantilla, 2004). 48
- Figura 3.14 - Variação do limite de resistência com a temperatura de envelhecimento para amostras envelhecidas 30 minutos (Mantilla, 2004). 49
- Figura 3.15 - Variação da fração transformada (w) com o tempo e temperatura de envelhecimento para o aço inoxidável austenítico AISI 301LN pré-deformado em tração de 5% a 25°C (Talonen *et al.*, 2004). 51
- Figura 3.16 - Desenho esquemático dos processos envolvidos no envelhecimento de aços bifásicos em função da temperatura de envelhecimento (T) e tempo de envelhecimento (t) (Waterschoot *et al.*, 2003). 54
- Figura 4.1 - Difratogramas padrões gerados para as fases γ , ϵ e α' no intervalo 2θ de 40 - 90° (Castro, 2003). 59
- Figura 4.2 - Quantificação de fases por DRX utilizando-se a técnica das intensidades integradas (Castro, 2003). 61
- Figura 5.1 - Ensaio de tração do aço AISI 304 como recebido e pré-deformado de 25% a -5°C. 64
- Figura 5.2 - Difratogramas do aço AISI 304 (a) como recebido; (b) pré-deformado em tração de 25% a -5°C e (c) pré-deformado em tração de 25% a -5°C e envelhecido a 160°C - 20min. 65
- Figura 5.3 - Efeito do envelhecimento a 160°C e 20 minutos nas propriedades mecânicas do aço AISI 304. 66
- Figura 5.4 - Efeito do envelhecimento a 160°C - 20min e 80°C - 2min nas propriedades mecânicas do aço AISI 304, pré-deformado em tração de 25% a -5°C. 67
- Figura 5.5 - Variação do limite de escoamento, σ_e , com o tempo de envelhecimento, no aço AISI 304 pré-deformado de 25% a -5°C em tração e envelhecido nas condições indicadas. 68

- Figura 5.6 - Variação da tensão de fluxo a 8.0% de deformação, $\sigma_{8.0\%}$, com o tempo de envelhecimento, no aço AISI 304 pré-deformado de 25% a -5°C em tração e envelhecido nas condições indicadas. 69
- Figura 5.7 - Variação do limite de resistência, σ_R , com o tempo de envelhecimento, no aço AISI 304 pré-deformado de 25% a -5°C em tração e envelhecido nas condições indicadas. 70
- Figura 5.8 - Variação do alongamento total, e_T , e do alongamento uniforme, e_u , com a temperatura de envelhecimento, no aço AISI 304 pré-deformado de 25% a -5°C em tração para um tempo de envelhecimento de 5 minutos. 71
- Figura 5.9 - Variação do alongamento total, e_T , e do alongamento uniforme, e_u , com a temperatura de envelhecimento, no aço AISI 304 pré-deformado de 25% a -5°C em tração para um tempo de envelhecimento de 20 minutos. 72
- Figura 5.10 - Variação das propriedades mecânicas de resistência, σ_e , $\sigma_{8.0\%}$ e σ_R , com a temperatura de envelhecimento, no aço AISI 304 pré-deformado de 25% a -5°C em tração para um tempo de envelhecimento de 5 minutos. 73
- Figura 5.11 - Variação das propriedades mecânicas de resistência, σ_e , $\sigma_{8.0\%}$ e σ_R , com a temperatura de envelhecimento, no aço AISI 304 pré-deformado de 25% a -5°C em tração para um tempo de envelhecimento de 20 minutos. 74
- Figura 5.12 - Linearização da fração envelhecida, y , com o tempo de envelhecimento (y determinado através da variação de σ_e com o tempo). 76
- Figura 5.13 - Linearização da fração envelhecida, y , com o tempo de envelhecimento (y determinado através da variação de $\sigma_{8.0\%}$ com o tempo). 77
- Figura 5.14 - Variação de $\ln K$ com o inverso da temperatura de envelhecimento, conforme equação 5.2, utilizando-se para a análise os valores de K da Tabela V. 2. 80
- Figura 5.15 - Variação de $\ln K$ com o inverso da temperatura de envelhecimento, conforme equação 5.2, utilizando-se para a análise os valores de K da Tabela V. 3. 81

Lista de Tabelas

Tabela III.1 - Composição química (% em peso) e FVM dos aços estudados por Rathbun <i>et al.</i> (2000).	46
Tabela III.2 - Valores do expoente do tempo, n , para o aço AISI 301LN pré-deformado (PD) nas condições e temperaturas indicadas (Talonen <i>et al.</i> , 2004).	50
Tabela III.3 - Fração volumétrica e quantidade de carbono dos aços bifásicos tratados termicamente (Waterschoot <i>et al.</i> , 2003).	52
Tabela IV.1 - Composição química do aço estudado (% em peso).	56
Tabela V.1 - Propriedades mecânicas do aço AISI 304 como recebido e pré-deformado em tração.	63
Tabela V.2 - Valores do expoente do tempo, n , e da taxa de reação, K , e respectivos coeficientes de correlação, r , determinados através da variação de σ_e com o tempo.	77
Tabela V.3 - Valores do expoente do tempo, n , e da taxa de reação, K , e respectivos coeficientes de correlação, r , determinados através da variação de $\sigma_{8.0\%}$ com o tempo.	78

Lista de Notações

Ms: temperatura de início da transformação martensítica no resfriamento.

Mf: temperatura final da transformação martensítica no resfriamento.

Md: temperatura mais alta na qual a deformação induz a transformação martensítica.

M_s^σ : temperatura abaixo da qual o “escoamento”, sob uma tensão aplicada é iniciado pelo começo da formação de martensita, e acima da qual, o “escoamento” é iniciado pelos processos regulares de escorregamento na fase austenítica.

Td: temperatura de deformação.

σ_e : limite de escoamento.

σ_R : limite de resistência.

$\sigma_{A \rightarrow M}$: tensão crítica para nucleação da martensita.

$\sigma_{8.0\%}$: tensão de fluxo para uma deformação de 8.0%.

$\Delta\sigma_{(t)}$: variação no limite de escoamento para um tempo t de envelhecimento.

$\Delta\sigma_{m\acute{a}x.}$: variação máxima no limite de escoamento decorrente do envelhecimento.

T: temperatura absoluta.

TG: tamanho de grão ASTM.

e_u : alongamento uniforme.

e_T : alongamento total.

K: constante de velocidade.

K_0 : constante - equação 3.9.

k: constante de Boltzman.

n: expoente do tempo - equação 3.8.

y = w: fração transformada.

τ : constante do tempo - equação 3.5.

t: tempo de envelhecimento.

Q: energia de ativação.

R: constante universal dos gases.

α' : martensita CCC.

ϵ : martensita HCP.

ϵ' : carboneto epsilon ($Fe_{2,4}C$).

γ : austenita.

FVM: fração volumétrica de martensita.

L: comprimento total da linha de deslocação por unidade de volume – equação 3.6.

n_0 : número de átomos de soluto por unidade de volume da matriz – equação 3.3.

D: coeficiente de difusão do soluto intersticial.

A: constante – equação 3.3.

Resumo

Neste trabalho, o envelhecimento na martensita no aço inoxidável austenítico AISI304 pré-deformado em tração de 25% a -5°C foi estudado com o objetivo de se determinar os aspectos fenomenológicos e os mecanismos relacionados ao envelhecimento.

As condições de pré-deformação utilizadas resultaram em uma fração volumétrica de martensita igual a 60%. Os tratamentos de envelhecimento foram realizados na faixa de temperatura de 80 a 160°C , em intervalos de tempo variando de 1 a 400 minutos (60 a 2400s). Observou-se que o limite de escoamento e o limite de resistência aumentam com o aumento do tempo e da temperatura de envelhecimento. Por outro lado, a deformação uniforme e a deformação total diminuem com o aumento do tempo e da temperatura.

A equação que descreve a variação da fração transformada com o tempo tem a forma da equação de Harper com o expoente do tempo igual a $\frac{1}{2}$. Este valor do expoente do tempo foi associado à formação de precipitado ϵ .

O valor da energia de ativação obtido, 65kJ/mol, sugere que o processo de envelhecimento é controlado pela difusão do carbono na martensita.

Abstract

In this work, austenitic stainless steel AISI304 pre-strained by 25% at -5°C was studied aiming to determine the phenomenological aspects and the mechanism related to the aging process.

The pre-strained conditions used in this work resulted in a volume fraction of martensite of 60%. The aging treatments were carried out in a temperature range of 80 to 160°C with time in the range of 1 to 400 minutes (60 to 2400s). It was observed that the yield stress increases with time and temperature. On the other hand, the uniform and total elongation decreases with increasing time and temperature.

The equation which describes the changes in transformed fraction with time has the Harper's equation form with a time exponent of $\frac{1}{2}$. This value was associated to the formation of precipitates ϵ .

The value of activation energy obtained, 65kJ/mol, suggests that the aging process is carbon controlled diffusion in martensite.

Capítulo 1: Introdução

O aço inoxidável austenítico AISI 304 é utilizado na fabricação de peças que exijam um bom desempenho em prensas de estampagem, aliando-se elevada resistência à corrosão, ótima soldabilidade e excelente acabamento superficial. As principais aplicações desses aços inoxidáveis são peças decorativas, pias, talheres, baixelas, peças estruturais, componentes para a indústria química, petroquímica, do álcool, aeronáutica, naval, alimentícia, de papel, equipamentos médico-odontológicos e farmacêuticos e inclusive componentes que devam estar sujeitos a temperaturas elevadas, como peças de estufas e fornos, devido à boa resistência à oxidação que apresentam.

Em aços inoxidáveis metaestáveis, como o aço AISI 304, a transformação da austenita em martensita induzida por deformação aumenta a aptidão à estampagem (estiramento) por acarretar um acréscimo na capacidade de encruamento para maiores valores de deformação e, portanto, um aumento na deformação uniforme. No entanto, a ação combinada de aumento de temperatura durante a operação de estampagem pode levar ao envelhecimento da martensita induzida por deformação, o que prejudica o desempenho do material na prensa. Entretanto, o aumento de resistência mecânica decorrente do envelhecimento na martensita neste aço permite que se considere a possibilidade de utilizá-lo como um mecanismo de endurecimento após a conformação. De fato, alguns estudos recentes têm sugerido o emprego do aço AISI 304 na indústria automobilística, na fabricação de barras de proteção e outros componentes de automóveis, como um aço “bake hardenable”.

O controle do envelhecimento no processamento termomecânico de aços tem se destacado cada vez mais devido às importantes conseqüências práticas que determinam a aptidão à conformação desta classe de materiais.

Visando avaliar o fenômeno de envelhecimento na martensita no aço inoxidável austenítico metaestável, foi realizado, neste trabalho, um estudo dos aspectos fenomenológicos e dos mecanismos envolvidos neste processo.

Capítulo 2: Objetivos

Este trabalho envolve o estudo de um aço do tipo AISI 304 e visa caracterizar o envelhecimento na martensita induzida por deformação neste aço. Os objetivos específicos foram:

- Estabelecer a intensidade dos efeitos de envelhecimento nas propriedades mecânicas do aço pré-deformado em função do tempo e da temperatura de tratamento;
- Identificar os mecanismos responsáveis pelo envelhecimento na martensita no aço AISI 304, através da determinação da variação da fração transformada com o tempo e da energia de ativação relacionadas ao processo.

Capítulo 3: Revisão Bibliográfica

3.1. Aços Inoxidáveis Austeníticos

Na classe dos aços inoxidáveis, os austeníticos são os mais utilizados, correspondendo a aproximadamente 60% da produção, dos quais mais de 90% são do tipo AISI 304. Os aços inoxidáveis austeníticos contêm 16-25% de cromo, mais suficiente níquel, manganês ou nitrogênio para torná-los austeníticos à temperatura ambiente. A ampla utilização destes aços deve-se a uma combinação favorável de propriedades, tais como bom desempenho em prensas de estampagem, elevada resistência à corrosão e oxidação e ótima soldabilidade. Não é somente a matriz austenítica que determina as propriedades destes materiais. Numerosas fases, tais como ferrita δ , carbonetos, fases intermetálicas, nitretos, sulfetos, boretos e martensita induzida por deformação podem estar presentes na microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos. A quantidade, o tamanho, a distribuição e a forma destas fases têm influência marcante nas propriedades do material (Padilha e Guedes, 1994).

Está bem estabelecido na literatura que um dos fatores responsáveis pela boa estampabilidade dos aços inoxidáveis austeníticos é a transformação da austenita metaestável em martensita durante a deformação (Griffiths e Wright, 1968; Olson e Cohen, 1975; Pickering, 1976; Rintamaa e Sulonen, 1982; Llewellyn, 1997; Talyan *et al.*, 1998; Lebedev e Kosarchuk, 2000). Griffiths e Wright (1968) enfatizaram o fato de que a transformação martensítica durante a deformação é benéfica para o estiramento e para as propriedades de resistência mecânica, mas pode comprometer a estampabilidade quando a presença de martensita diminui a ductilidade do material.

Os aços inoxidáveis austeníticos podem ser endurecidos por elementos em solução sólida. Solutos intersticiais são mais efetivos, no entanto, a adição de carbono em excesso tem conseqüência negativa devido ao seu efeito na precipitação de carbonetos de cromo. Este fato faz com que o nitrogênio seja o elemento mais efetivo no endurecimento por solução sólida (Leslie, 1982).

3.1.1. Propriedades Mecânicas dos Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos tradicionais apresentam no estado recozido, quando ensaiados em tração na temperatura ambiente, limite de escoamento na faixa de 200 a 250MPa, limite de resistência na faixa de 450 a 750MPa e alongamento total na faixa de 35 a 45%. Estes valores estão diretamente relacionados com sua boa ductilidade e boa tenacidade, o que permite numerosas operações de conformação mecânica a frio (Padilha e Guedes, 1994).

A literatura relata uma busca contínua de melhorias nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos, relacionada principalmente ao custo final do produto. As principais alterações observadas ocorrem na composição química.

Padilha e Guedes (1994) relataram que uma alternativa para se melhorar as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos é a adição de nitrogênio em teores de até 0,4%. Com este procedimento pode-se elevar o limite de escoamento à temperatura ambiente acima de 500MPa e a ductilidade do material permanece alta. Segundo os autores, uma outra alternativa para aumentar a resistência mecânica destes materiais é a deformação a frio. Através deste procedimento, pode-se elevar o limite de escoamento e o limite de resistência para valores acima de 1000MPa, com alongamento na faixa de 10 a 15%.

Segundo Rawers e Grujicic (1995), tanto a temperatura quanto o teor de nitrogênio afetam as propriedades mecânicas de aços inoxidáveis com baixo teor de carbono. Conforme citado pelos autores, vários estudos mostraram mudanças nas propriedades de resistência dos aços inoxidáveis, como função do teor de nitrogênio em faixas de temperaturas de -200 a 627°C e estes estudos são consistentes com várias teorias que descrevem a mobilidade de deslocações: (i) em baixas temperaturas, a mobilidade da deslocação é controlada por sua interação com a matriz e átomos intersticiais de nitrogênio (matriz estática que contém obstáculos localizados aleatoriamente); (ii) em elevadas temperaturas, o arraste de deslocações resultante da formação de complexos de deslocação-nitrogênio controla o movimento de deslocações. Estes mecanismos de aumento de resistência dependentes do teor de nitrogênio são influenciados pelo tipo e quantidade de solutos substitucionais. Para

os autores, o principal efeito da variação da concentração de cromo, manganês e níquel em aços inoxidáveis foi de aumentar a solubilidade do nitrogênio.

Pickering (1976) observou que um aumento nas quantidades de cobre e manganês acarreta na elevação do limite de escoamento, enquanto que, aumentando o teor de níquel, este valor diminui, como mostra a Figura 3.1. Na mesma figura pode-se observar que o carbono exerce também forte influência no limite de escoamento dos aços inoxidáveis austeníticos.

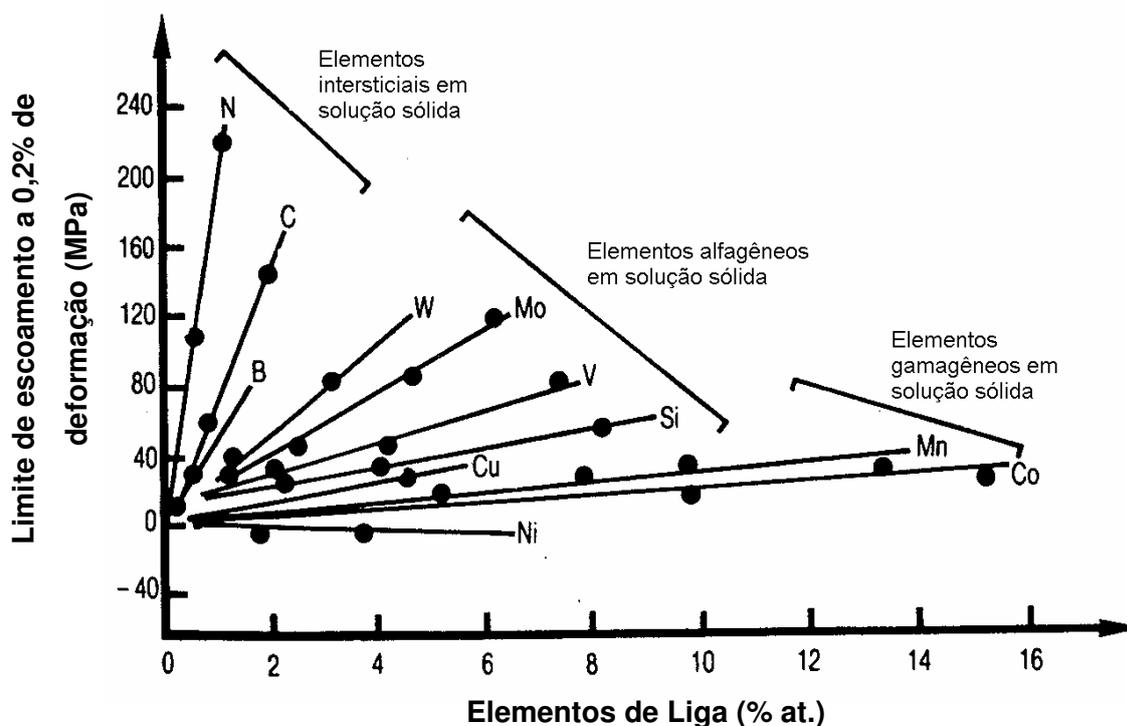


Figura 3.1 - Influência dos elementos de liga no endurecimento por solução sólida em aços inoxidáveis austeníticos (Pickering, 1976).

Kanni Raj e Padmanabhan (1998) destacaram que tanto o limite de escoamento quanto o de resistência são funções lineares da concentração de elementos de liga no aço. De acordo com esses autores, a ductilidade parece ser inversamente proporcional ao teor de nitrogênio e diretamente relacionada à quantidade de níquel.

Segundo Ludwigson e Berger (1969), um aumento no teor de carbono de 0,01% em peso aumenta o limite de escoamento dos aços inoxidáveis austeníticos de cerca de 6MPa enquanto que um aumento de 0,01% em peso no teor de nitrogênio leva a um acréscimo de cerca de 11MPa. Segundo estes autores, neste parâmetro o efeito dos elementos substitucionais manganês, níquel e cromo são muito pequenos em comparação com o efeito dos elementos intersticiais carbono e nitrogênio.

De acordo com Ohkubo *et al.* (1994), a resistência mecânica desses aços aumenta com a adição de carbono, nitrogênio e molibdênio, devido ao fato de que a introdução destes elementos causa grande deformação na rede cristalina, o que acarreta o efeito de endurecimento por solução sólida.

Gonzalez *et al.* (2003) destacaram que um dos fatores responsáveis pelo bom estiramento dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 é a transformação da austenita metaestável em martensita durante deformação. A composição química do aço, a quantidade de deformação plástica e temperatura de conformação são os parâmetros principais controladores da fração volumétrica de martensita induzida por deformação nestes aços. Os autores observaram que a substituição parcial de Ni por Cu em aços inoxidáveis do tipo AISI 304 acarreta um aumento na deformação necessária para se obter uma determinada fração de martensita, resultando em um aumento do alongamento uniforme e, portanto, um melhor estiramento.

Para Ludwigson e Berger (1969), os fatores que mais contribuem para o aumento do limite de resistência em aços inoxidáveis austeníticos metaestáveis são a formação de martensita induzida por deformação e a resistência mecânica desta fase. Adições de manganês, níquel, cromo e nitrogênio reduzem o limite de resistência, uma vez que o efeito de estabilização destes elementos é maior que o efeito de endurecimento em solução sólida. A adição de carbono em baixos teores, menores que 0,04% (em peso), aumenta o limite de resistência, enquanto que a adição deste elemento em altos teores provoca efeito contrário. Isto se deve ao fato de que, em baixos teores, o efeito de endurecimento por solução sólida do carbono é maior que seu efeito de estabilização, resultando em um aumento no limite de resistência. Quando altos teores de carbono são utilizados, o efeito de estabilização deste elemento é predominante, e um aumento no teor deste elemento diminui o limite de resistência.

Os mecanismos de aumento de resistência dos aços têm sido muito estudados e são os mesmos para aços inoxidáveis de alta resistência, isto é, refino de grão, endurecimento por solução sólida, aumento de resistência por transformação de fase (formação de martensita), encruamento pela formação de martensita induzida por deformação através da laminação, envelhecimento por deformação pelo revenimento ou envelhecimento da martensita, endurecimento por precipitação de compostos intermetálicos coerentes com a matriz. Além destes mecanismos de aumento de resistência, a composição química é também um importante aliado na determinação das propriedades mecânicas peculiares, dependendo da microestrutura final (Murata *et al.*, 1993).

3.2. Martensita Induzida por Deformação

A interação entre plasticidade e transição de fases representa uma rica área para trabalhos futuros pois permite a exploração de novas estruturas e, do ponto de vista prático, fornece uma rota para o desenvolvimento de materiais com excepcional combinação de resistência e ductilidade. Um exemplo interessante de um sistema onde a combinação de plasticidade e transição de fases torna alguns materiais extremamente interessantes é a deformação em aços inoxidáveis austeníticos metaestáveis, a qual resulta na transformação de martensita induzida por deformação e desenvolvimento de níveis de resistência acima de 2GPa (Spencer *et al.*, 2004).

A transformação da austenita metaestável para martensita pode ser caracterizada por duas temperaturas diferentes:

- Pela temperatura M_s , correspondente ao aparecimento da martensita térmica;
- Pela temperatura M_d , quando a formação da martensita é induzida por deformação plástica (Lacombe *et al.*, 1993).

De uma maneira geral, a transformação martensítica é uma transformação de fase adifusional, na qual os átomos se movem cooperativamente por um mecanismo de cisalhamento (Otsuka e Wayman, 1998).

Ao contrário dos processos controlados por difusão, em que a fração transformada aumenta com o tempo e a velocidade da reação aumenta com a temperatura, a

transformação martensítica pode ocorrer em baixas temperaturas e muito rapidamente. Outra característica desta transformação é que ela é atérmica, ou seja, se o resfriamento é interrompido e a temperatura mantida constante, a formação de martensita cessa quase que instantaneamente. Durante o resfriamento, a martensita começa a se formar em uma temperatura designada M_s e a transformação se completa apenas quando uma temperatura $M_f < M_s$ é atingida (Otsuka e Wayman, 1998). Pouca martensita térmica se forma no resfriamento de aços inoxidáveis austeníticos, mesmo a -270°C , logo, parece que a deformação plástica e a criação de novos sítios de nucleação têm função importante na transformação martensítica neste sistema (Spencer *et al.*, 2004). Spencer *et al.* (2004) confirmaram a seqüência de transformação obtida por Mangonon e Thomas (1970) como sendo: ${}^{(\gamma)}\text{CFC} \rightarrow {}^{(\epsilon)}\text{HCP} \rightarrow {}^{(\alpha')}\text{CCC}$. No entanto, a presença da fase intermediária HCP é fortemente dependente da composição e do modo de deformação.

A quantidade de martensita aumenta com o aumento do grau de deformação, com a diminuição de temperatura de deformação e com o aumento da taxa de deformação. A fase ϵ também se forma em baixas temperaturas na ausência de deformação plástica, enquanto que para a formação de α' , a deformação plástica é necessária.

A aplicação de tensão na austenita metaestável em uma temperatura abaixo de M_s aumenta a quantidade de martensita, enquanto que a deformação da austenita em temperaturas superiores a M_s pode induzir a nucleação e o crescimento da martensita. A temperatura $M_d > M_s$ é normalmente definida como a temperatura mais alta na qual a aplicação de tensão na austenita induz a formação de martensita (Shewmon, 1969).

A Figura 3.2 ilustra as duas maneiras distintas da formação de martensita pela aplicação de tensão. Nesta figura, $\sigma_{A \rightarrow M}$ é a tensão crítica para a nucleação da martensita (que aumenta com o aumento da temperatura), σ_e^A é o limite de escoamento da austenita (que diminui com o aumento da temperatura), M_s é a temperatura em que se inicia a transformação da austenita em martensita na ausência de tensão, M_s^σ é a temperatura abaixo da qual o “escoamento”, sob uma tensão aplicada, é iniciado pela formação de martensita, e acima da qual, o “escoamento” é iniciado pelos processos usuais de escorregamento na fase parente. M_d é a maior

temperatura em que se pode transformar austenita em martensita com auxílio da aplicação de tensão.

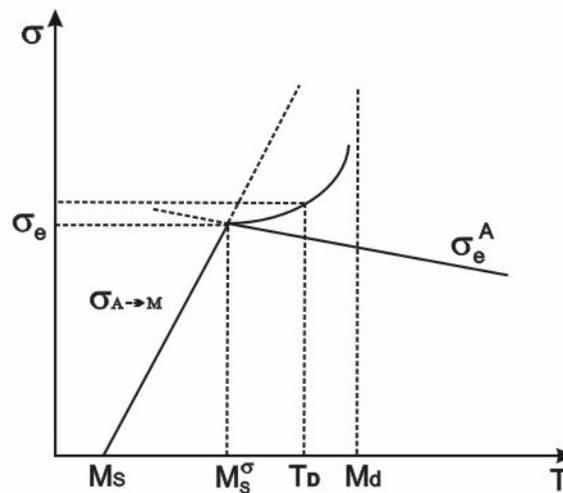


Figura 3.2 - Representação esquemática da relação entre martensita induzida por tensão e martensita induzida por deformação (Castro, 2003).

Na temperatura M_s , a força motriz é suficiente para nuclear a martensita sem aplicação de tensão. Em temperaturas entre M_s e M_s^σ , ocorre nucleação de martensita, mas apenas com a aplicação de tensão. Neste caso tem-se a transformação induzida por tensão, na qual a tensão requerida para iniciar a transformação martensítica está na região elástica (abaixo de σ_e), mas aumenta com o aumento da temperatura, devido à diminuição da força motriz. Em M_s^σ , a tensão crítica para formar martensita é igual ao limite de escoamento da austenita. Assim, a tensão na qual a transformação é iniciada tende a seguir σ_e^A logo acima de M_s^σ . Entretanto, em temperaturas mais altas, por exemplo, T_D , uma deformação plástica adicional, que faz com que a tensão para deformar plasticamente a austenita aumente devido ao encruamento e se torne igual a $\sigma_{A \rightarrow M}$, é necessária para compensar a redução na força motriz, fazendo com que tensão para que ocorra a transformação aumente em relação ao limite de escoamento. Para temperaturas superiores a M_d , o aumento da tensão para deformar plasticamente a austenita não é suficiente para que a tensão atinja o valor de $\sigma_{A \rightarrow M}$ e torna-se impossível formar martensita induzida por deformação plástica. Assim, no intervalo de temperaturas entre M_s e M_s^σ tem-se

martensita induzida por tensão, enquanto que entre M_s^σ e M_d tem-se a transformação induzida por deformação.

A estabilidade da austenita em relação à transformação martensítica térmica é geralmente medida através da temperatura M_s . De acordo com Pickering (1984), esta temperatura varia com a composição do aço (equação de Andrews) da seguinte maneira (% em peso dos elementos):

$$M_s (\text{°C}) = 550 - 350(\%C) - 40(\%Mn) - 20(\%Cr) - 10(\%Mo) - 8(\%W) - 35(\%V) - 10(\%Cu) + 15(\%Co) + 30(\%Al) \quad 3.1$$

Nos aços austeníticos metaestáveis, como o aço AISI 304, a estabilidade da austenita em relação à transformação martensítica induzida por deformação é tanto maior quanto menor for o valor de M_d (maior temperatura em que se pode transformar austenita em martensita com o auxílio da aplicação de tensão). Portanto, conhecer o efeito da composição química na temperatura M_d é importante. Esta temperatura é difícil de ser determinada e a estabilidade da austenita em relação à transformação martensítica induzida por deformação é geralmente medida através do parâmetro M_{d30} , temperatura na qual se forma 50% de martensita para uma deformação verdadeira de 30%. Este parâmetro é relacionado à composição química do aço, (% em peso dos elementos) de acordo com a expressão (Nohara *et al.*, 1977):

$$M_{d30} (\text{°C}) = 551 - 462(\%C + \%N) - 9,2(\%Si) - 8,1(\%Mn) - 13,7(\%Cr) - 29(\%Ni + \%Cu) - 18,5(\%Mo) - 68,9(\%Nb) - 1,42(TG - 8) \quad 3.2$$

onde TG é o tamanho de grão ASTM.

Conforme mostrado por Cina, (1958, 1954) a quantidade de martensita ϵ aumenta com a deformação, atinge um máximo e, em deformações maiores, diminui, enquanto que a quantidade de α' aumenta progressivamente. Esta observação levou-o a concluir que a martensita α' nucleia a partir da fase ϵ , ou seja, a martensita α' é termodinamicamente mais estável do que a fase ϵ sendo a seqüência de transformação $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$. Conforme observado por Mangonon e Thomas (1970), Choi e Jin (1997) relataram que na trefilação de aços inoxidáveis austeníticos AISI

304, a presença de martensita ϵ não foi observada. Para os autores, a ausência de martensita ϵ indica que seqüência de transformação é $\gamma \rightarrow$ macla mecânica (γ') \rightarrow martensita α' ao invés da seqüência $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$, quando a trefilação, ao invés de tração, é adotada como modo de deformação, o que significa que a seqüência de transformação depende do modo de deformação.

Segundo Padilha e Guedes (1994), a ocorrência e a quantidade das fases ϵ e α' dependem da composição do aço, da quantidade, temperatura, taxa e modo de deformação. Castro (2003) observou que o aumento no teor de cobre e uma diminuição no teor de níquel do aço AISI 304 acarretaram diferenças significativas nas características da transformação martensítica induzida por deformação, dificultando a formação da martensita ϵ e conseqüentemente diminuindo a formação da martensita α' .

Para se obter um bom desempenho em estiramento, a martensita não deve estar presente antes da deformação, mas uma quantidade crítica de martensita, associada a um máximo valor no alongamento uniforme, deve ser formada durante a deformação (Pickering, 1984). Esta quantidade deve ser de 2 a 6%, em termos de fração volumétrica segundo Pickering (1976), de 3 a 6% para uma deformação de aproximadamente 0,2 de acordo com Llewellyn (1997) e de 2 a 5% para a mesma deformação de acordo com Castro (2003). No entanto, foi observado (Fahr, 1971) que a combinação da alta resistência e alta ductilidade pode ser obtida apenas em temperaturas próximas (e abaixo) a temperatura M_d (formação de martensita induzida por deformação). Choi e Jin (1997) relataram que diferentes tipos de estados de tensões podem mudar a taxa de nucleação da martensita α' ou microestrutura resultante.

Guntner e Reed (1962) determinaram a quantidade de fases obtidas na transformação martensítica em função da deformação em tração de um aço inoxidável austenítico. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 3.3. Os dados apresentados nessa figura confirmam os resultados obtidos por Cina (1958), por Mangonon e Thomas (1970) e Spencer *et al.* (2004).

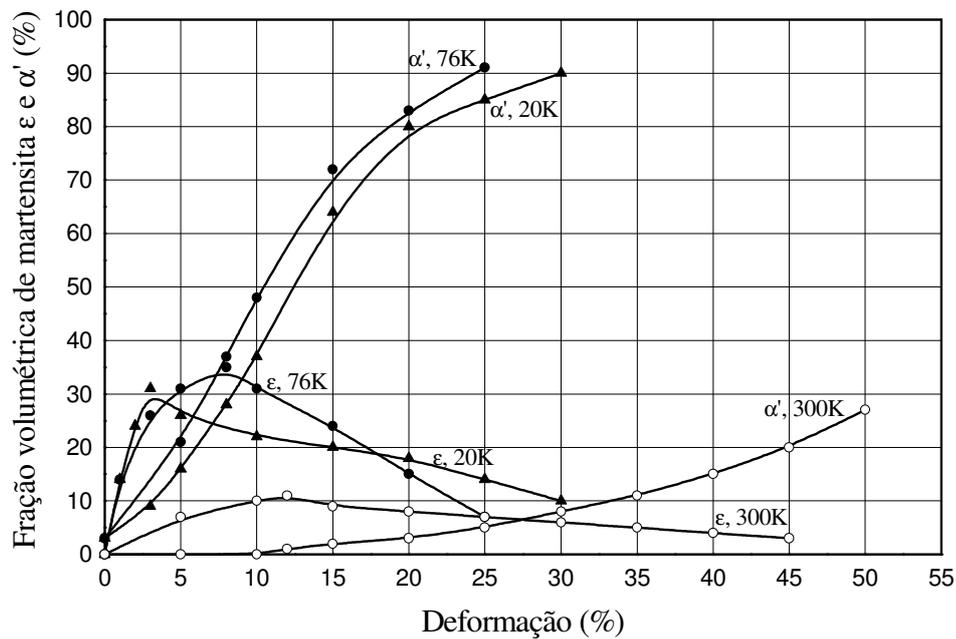


Figura 3.3 - Fração volumétrica de ϵ e α' para o aço inoxidável 304L em função da deformação, em diferentes temperaturas (adaptado de Guntner e Reed, 1962).

A taxa de deformação tem um grande efeito na fração volumétrica de martensita enquanto o aumento na temperatura devido ao trabalho de deformação diminui a taxa de formação da martensita. Em processos de conformação típicos, as taxas de deformações são altas e, além disso, grande aquecimento por deformação pode ocorrer. Enquanto o calor de deformação suprime a transformação de fase em grandes taxas de deformações, é possível prevenir a influência do calor pela diminuição da taxa de deformação ou por resfriamento adequado (Rintamaa e Sulonen, 1982).

Choi e Jin (1997), após trefilação do aço AISI 304, obtiveram a variação da fração volumétrica de martensita (FVM) em função do grau de deformação na trefilação, conforme a Figura 3.4. As curvas apresentam forma sigmoideal onde uma quantidade desprezível de martensita α' forma-se em pequenas deformações, um rápido aumento na FVM ocorre em deformações intermediárias e há saturação da martensita α' em grandes deformações. Além disso, os autores avaliaram a variação no teor de cobre do aço AISI 304. Aumentando-se o teor de cobre na liga, a fração volumétrica de martensita, para uma mesma deformação, diminuiu, como mostra a Figura 3.4.

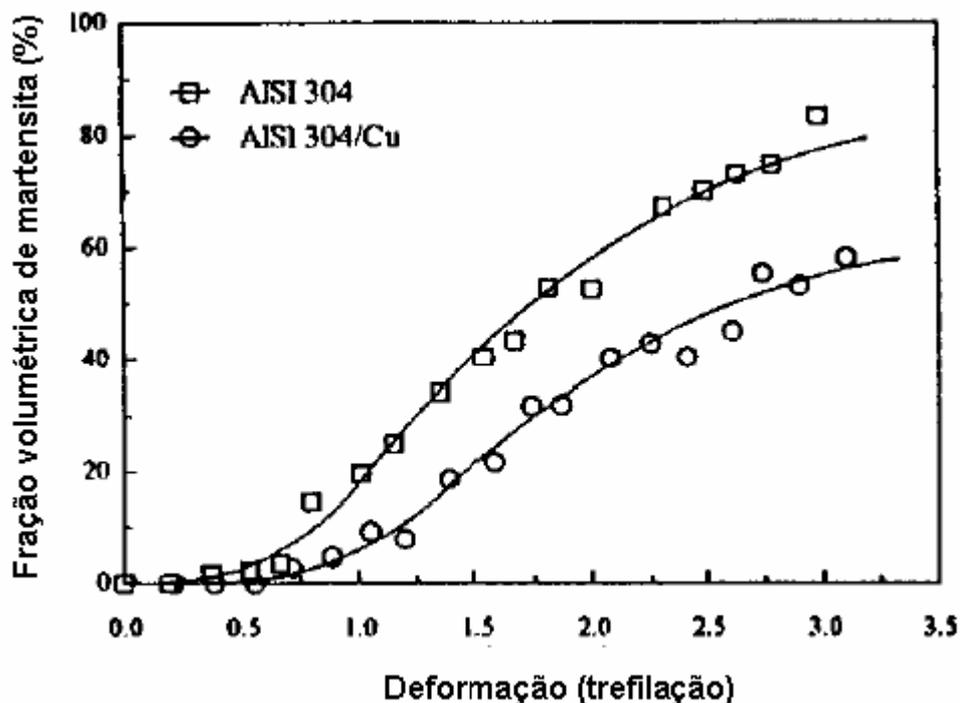


Figura 3.4 - Variação da fração volumétrica de martensita com a deformação por trefilção e com o teor de cobre de um aço AISI 304 (Choi e Jin, 1997).

No entanto, conforme demonstrado por Cina (1954) e Mangonon e Thomas (1970) para a mesma deformação, a quantidade de martensita α' medida no teste de tração é maior que a medida na amostra quando trefilada. Isto pode ser atribuído ao fato de que tensões compressivas desenvolvidas na fieira, durante trefilção, impedem a expansão de volume necessária para a transformação martensítica inibindo então esta transformação. Além disso, é previsto que o aumento de temperatura resultante do calor gerado devido à alta velocidade de trefilção diminui a formação de martensita α' .

Quando a martensita forma em pequenas deformações, o alto aumento na taxa de fluxo não pode ser compensado pelo aumento na taxa de encruamento, resultando em um decréscimo no alongamento uniforme máximo. Quando a formação de martensita ocorre em quantidades otimizadas um maior valor do alongamento uniforme máximo é atingido (Gonzalez *et al.*, 2003).

Conforme citado por Fang e Dahl (1991), a deformação plástica, especialmente em baixas temperaturas, é um método disponível para aumentar a tensão de fluxo (resistência) deste tipo de aço. Estes autores propuseram um modelo e observaram que a fração de martensita induzida por deformação é proporcional ao quadrado da tensão de fluxo e concluíram que desta maneira, a transformação é devida à tensão e não à deformação. No entanto, o fato da fração volumétrica de martensita ser proporcional ao quadrado da tensão não implica necessariamente que a FVM seja induzida por tensão, conforme observado na Figura 3.2 (Castro 2003).

TRIP (Transformation Induced Plasticity) é o nome dado aos aços que podem apresentar aumento na resistência mecânica pela transformação induzida por deformação da austenita, a qual acarreta no aumento da ductilidade. Existe uma clara concordância na literatura de que a presença de martensita α' causa considerável aumento de resistência mecânica (Padilha e Guedes, 1994). Este aumento de resistência mecânica pode ser notado no aumento do limite de escoamento, aumento na taxa de encruamento e aumento de dureza. Mangonon e Thomas (1970) propõem uma relação linear entre o limite de escoamento e a fração volumétrica de α' .

3.3. Envelhecimento por Deformação

As mudanças nas propriedades do metal que ocorrem por interações de defeitos pontuais, principalmente átomos de solutos intersticiais, e deslocações, durante e/ou após deformação plástica, dá-se o nome de envelhecimento por deformação (Leslie, 1982). O aprisionamento de deslocações pela interação com átomos de carbono e nitrogênio é a principal causa deste fenômeno (Dieter, 1986).

O envelhecimento por deformação é um tipo de comportamento normalmente associado com o fenômeno do escoamento descontínuo, no qual a resistência de um metal é aumentada e a ductilidade é diminuída com o aquecimento, a temperaturas relativamente baixas, do metal previamente deformado a frio. O limite de escoamento definido e os fenômenos de envelhecimento por deformação estão associados ao ferro e ao aço de baixo teor de carbono. Entretanto, eles também são observados em outros metais cúbicos de corpo centrado, cúbicos de face centrada e hexagonais

compactos, mas, na maioria dos casos, o fenômeno não é tão pronunciado como no caso do aço (Reed-Hill e Abbaschian, 1992).

Este fenômeno revela-se como um aumento adicional na tensão de fluxo, que ocorre após ou durante deformação (Staiger *et al.*, 2004). Quando as mudanças de propriedades ocorrem após deformação plástica, o processo é chamado envelhecimento estático ou envelhecimento após deformação; quando ocorre juntamente com a deformação plástica o processo é chamado envelhecimento dinâmico. O aumento na tensão de fluxo que ocorre devido ao envelhecimento também é conhecido como o índice de envelhecimento por deformação e é utilizado como uma medida do efeito do aprisionamento soluto-deslocação (Staiger *et al.*, 2004).

Os fenômenos de envelhecimento podem ocorrer em várias condições, cujas exigências são suficiente densidade de deslocações e suficiente temperatura e tempo para difusão do soluto. O fenômeno mais estudado é o envelhecimento causado por nitrogênio e carbono no aço. A difusão do carbono e nitrogênio presente nos aços é relativamente rápida e conseqüentemente fortes efeitos de envelhecimento (após deformação e dinâmico) podem ser observados em temperaturas relativamente baixas (200-400°C) (Stewart e Jonas, 2004).

Cottrell propôs que o limite de escoamento definido, que ocorre em vários metais, resulta da interação de deslocações e átomos de soluto. Segundo esta teoria, a atmosfera de átomos de soluto, localizados ao longo das linhas de deslocações, age no sentido de imobilizá-las ou ancorá-las. Assim, é necessária uma tensão adicional, superior à que normalmente movimenta a deslocação, para libertá-la de sua atmosfera. Isso resulta em um aumento da tensão necessária para a movimentação e corresponde à tensão associada ao limite de escoamento superior. O limite de escoamento inferior, segundo a teoria original de Cottrell, representa a tensão necessária para movimentar deslocações já liberadas de suas atmosferas (Reed-Hill e Abbaschian, 1992).

A mudança no limite de escoamento é a indicação mais consistente do envelhecimento. O limite de resistência e alongamento mudam apenas em estágios

posteriores de envelhecimento quando uma maior concentração de soluto está localizada em torno das linhas de deslocações. (Leslie, 1982).

Nos ensaios de tração, após descarregar, envelhecer e recarregar novamente, o limite de escoamento descontínuo pode reaparecer. Esse reaparecimento é devido à difusão dos átomos de carbono e nitrogênio para as deslocações durante o período de envelhecimento para formar novas atmosferas de intersticiais, ancorando as deslocações. O suporte teórico para esse mecanismo reside no fato de que a energia de ativação para o retorno do escoamento descontínuo no envelhecimento está de acordo com a energia de ativação para difusão do carbono e/ou nitrogênio no ferro- α (Leslie, 1982).

Dieter (1986), afirma que o nitrogênio desempenha um papel mais importante no envelhecimento por deformação do que o carbono, pois apresenta solubilidade e coeficiente de difusão mais altos e produz uma menor precipitação completa durante o resfriamento lento. Do ponto de vista prático, é importante eliminar o envelhecimento após deformação na estampagem profunda do aço, pois o reaparecimento do escoamento descontínuo pode levar a dificuldades como marcas superficiais ou "nervuras de distensão" (linhas de Lüders) devido à deformação heterogênea. Para controlar o envelhecimento por deformação é normalmente necessário diminuir a quantidade de carbono e nitrogênio em solução pela adição de elementos que vão remover os intersticiais da solução na forma de carbonetos ou nitretos estáveis. Para este fim, usa-se a adição de alumínio, vanádio, titânio, nióbio ou boro. Apesar de ser possível certo grau de controle sobre o envelhecimento por deformação, não existe nenhum aço baixo-carbono comercial livre deste fenômeno. A solução industrial mais comum para esse problema é deformar o metal até o ponto acima do limite superior de escoamento por um aplainamento por rolos ou passe de encruamento superficial no laminador e usá-lo antes que possa "envelhecer". A deformação plástica localizada devido à laminação produz suficientes deslocações livres de maneira que o escoamento plástico subsequente possa ocorrer sem escoamento descontínuo (Dieter, 1986).

3.3.1. Envelhecimento Após Deformação

Conforme mencionado anteriormente, o envelhecimento após deformação é um fenômeno que ocorre no metal deformado e submetido a um tratamento térmico em temperaturas relativamente baixas, 50-300°C, no caso de aços ferríticos e perlíticos (Leslie, 1982; Buono *et al.*, 1998) e acarreta variações nas propriedades mecânicas tais como aumento do limite de escoamento e do limite de resistência e diminuição da ductilidade. O efeito é atribuído à interação entre deslocações e átomos de soluto no cristal. Em condições cinéticas favoráveis, os átomos de soluto se redistribuem em torno das deslocações, dificultando a sua movimentação e, como consequência, aumentando a resistência mecânica e diminuindo a ductilidade do material. No caso dos aços ferríticos e perlíticos, o carbono e o nitrogênio são os principais responsáveis pelas manifestações do envelhecimento.

As medidas mais comuns da mudança de propriedades durante envelhecimento após deformação são os efeitos produzidos nas curvas carga-alongamento de um teste de tração uniaxial. Convencionalmente, a amostra é deformada de uma quantidade arbitrária além do limite de escoamento, descarregada, envelhecida a uma temperatura constante e então recarregada até a fratura. Os efeitos são (Leslie, 1982):

- Aumento no limite de escoamento durante envelhecimento;
- Retorno da deformação de Lüders e aumento nesta deformação com o aumento do tempo de envelhecimento;
- Aumento no limite de resistência;
- Decréscimo no alongamento total.

Em aços ferríticos deformados, a difusão de átomos intersticiais (carbono e nitrogênio) durante o envelhecimento acarreta o aumento de resistência e decréscimo de ductilidade. Em aços austeníticos metaestáveis contendo a fase martensítica é, portanto, possível que o envelhecimento da martensita leve a variações semelhantes das propriedades mecânicas.

Durante o processo de estampagem, devido ao calor gerado pela dissipação da energia de deformação e, principalmente, pelo atrito metal-prensa, o aço pode ser aquecido a temperaturas elevadas e o efeito combinado das variáveis deformação, temperatura e tempo pode dar origem ao envelhecimento por deformação da martensita (Rathbun *et al.*, 2000).

3.3.2. Cinética de Envelhecimento Após Deformação

Para avaliar a cinética de envelhecimento, Leslie (1982) cita o modelo proposto por Harper (1951), baseado na teoria de Cottrel e Bilby (1949). Estes autores consideraram a solução para o problema da difusão de um átomo intersticial no campo de tensão da deslocação, durante os estágios iniciais de formação da atmosfera de átomos, e obtiveram uma solução para o número total de átomos fornecidos à deslocação, por unidade do comprimento da deslocação no tempo de $t=0$ a $t=t$:

$$n_t = 3n_0 \left(\frac{ADt}{kT} \right)^{\frac{2}{3}} \quad 3.3$$

onde:

n_0 = número de átomos de soluto por unidade de volume da matriz

D = coeficiente de difusão do soluto intersticial

A = constante

k = constante de Boltzman

Esta equação é comumente chamada de lei cinética $t^{2/3}$. Esta equação não se aplica completamente ao envelhecimento pois não considera os efeitos de saturação e difusão de retorno da atmosfera de saturação.

Harper (1951) modificou a equação 3.3 como uma tentativa de aumentar a aplicabilidade desta. O autor afirma que a taxa de segregação dos solutos intersticiais, dw/dt , é proporcional à fração de soluto remanescente na solução:

$$\frac{dw}{dt} = (1 - w) \cdot f(t) \quad 3.4$$

onde w é a fração de soluto segregado.

Logo, a equação 3.3 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$w = \frac{n_t}{n_o} = 3 \left(\frac{ADt}{kT} \right)^{\frac{2}{3}} \quad 3.5$$

Para uma condição de contorno da equação 3.4, onde $t=0$, Harper (1951) obteve:

$$w = 1 - \exp \left[-3L \left(\frac{ADt}{kT} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad 3.6$$

onde L é o comprimento total da linha de deslocação por unidade de volume. Esta equação é válida para alta fração da segregação do soluto e envolve a cinética de formação de atmosferas, precipitação nas deslocações e precipitação na matriz. No entanto, quando a segregação é baixa, a equação 3.6 pode ser escrita como:

$$\ln(1-w) = - \left(\frac{t}{\tau} \right)^{\frac{2}{3}} \quad 3.7$$

onde τ é uma constante do tempo. A inclinação da reta, plotando-se $\ln(1-w)$ versus $t^{2/3}$ é linear se o material estudado apresentar a lei cinética $t^{2/3}$, com uma inclinação proporcional à difusividade do soluto intersticial.

Rosinger (1975), afirma que o envelhecimento por deformação pode ser dividido em duas partes, relacionadas a processos distintos. A primeira parte é induzida por deformação, ordenamento de átomos de curto alcance no campo de tensões das deslocações. A energia de ativação para este processo varia de $59 \pm 9,6$ a $62,4 \pm 2,1$ kJ/mol e se completa em um tempo necessário para um salto atômico para o campo de tensões da deslocação. Este fenômeno segue a lei $t^{2/3}$, assim como o segundo e menor estágio, que está relacionado à formação de atmosferas de Cottrell pela difusão de longo alcance dos solutos intersticiais fora da região deformada. A energia de ativação para o segundo estágio é $87,1 \pm 10$ kJ/mol, de acordo com a energia de ativação para difusão em volume dos átomos intersticiais.

Segundo Leslie (1982), o envelhecimento no aço em temperaturas abaixo de 100°C é praticamente devido ao nitrogênio; nestas temperaturas a solubilidade do carbono é muito baixa para produzir efeitos de envelhecimento.

No envelhecimento após deformação, após deformar previamente o material e testá-lo em tração, a primeira mudança que ocorre é o reaparecimento do escoamento descontínuo, como apresentado na Figura 3.5. Após considerável aumento no limite de escoamento, o limite de resistência e a capacidade de encruamento aumentam e o alongamento até a fratura diminui.

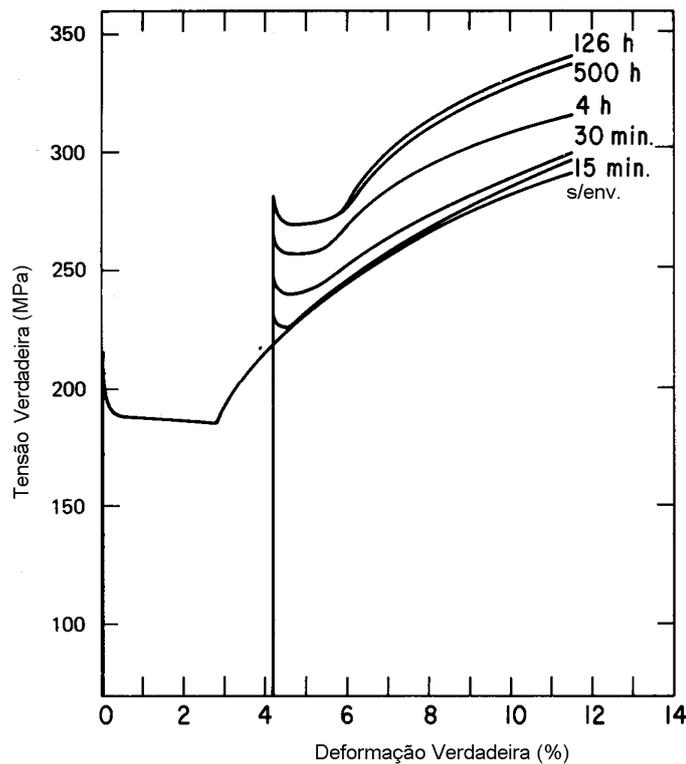


Figura 3.5 - Envelhecimento por deformação de um aço com 0,03%C tratado a 60°C e tempos indicados (Leslie, 1982).

A velocidade com a qual estas mudanças ocorrem em uma dada temperatura e tempo é função da quantidade de soluto intersticial presente no aço (Leslie, 1982).

A precipitação por solução sólida não é uma etapa necessária do envelhecimento por deformação. No entanto, as mudanças nas propriedades que acompanham esse processo podem ser aumentadas se uma solução sólida supersaturada é deformada e envelhecida, isto é, se o envelhecimento por precipitação é superposto ao envelhecimento por deformação. Este comportamento pode ser observado na Figura 3.6. A liga Fe-0,022%N foi deformada na condição de supersaturada e envelhecida a 100°C. No primeiro estágio, nenhum precipitado foi observado e o aumento na resistência mecânica deve ser atribuído à segregação de nitrogênio para as deslocações. Após envelhecimento durante 10min a 100°C, os primeiros precipitados aparecem nas deslocações e um incremento no aumento da resistência mecânica é adicionado ao primeiro estágio. À medida que as partículas de precipitados crescem, o aumento de resistência relacionado à precipitação diminui,

mas o incremento relacionado ao envelhecimento por deformação não decresce, o que também significa, segundo Leslie (1982) que outra característica deste processo é que não é suscetível ao superenvelhecimento.

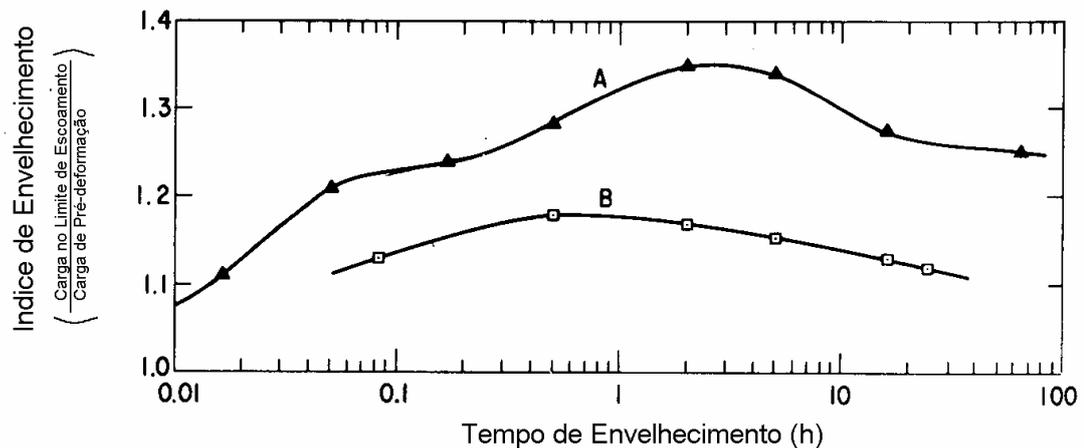


Figura 3.6 - Envelhecimento por deformação da liga Fe-0,02%N (A) têmpera a partir de 500°C, deformado de 3%, envelhecido a 100°C; (B) temperado de 500°C, envelhecido em 48h a 100°C, deformado de 3%, re-envelhecido a 100°C (adaptado de Leslie, 1982).

Com relação à equação 3.6, em vários estudos sobre envelhecimento após deformação (Buono *et al.*, 1998, Castro *et al.*, 1999) esta equação é usada na forma:

$$y = 1 - \exp - (Kt)^n \quad 3.8$$

na qual $y=w$ é a fração transformada (por precipitação ou envelhecimento) e n é o expoente do tempo da lei cinética, onde

$$K = K_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad 3.9$$

onde K_0 é uma constante, R é a constante universal dos gases e T , a temperatura absoluta e Q é a energia de ativação do processo.

A grande maioria dos trabalhos considera que a fração transformada y é proporcional à fração de soluto segregada e é dada por:

$$y = \frac{\Delta\sigma_t}{\Delta\sigma_{\max}} = \frac{\sigma_t - \sigma_o}{\sigma_{\max} - \sigma_o} \quad 3.10$$

onde σ_t é o aumento do limite de escoamento após o tempo t e temperatura T de envelhecimento, σ_o é o valor inicial do limite de escoamento, sem envelhecimento e σ_{\max} é o valor de saturação do limite de escoamento.

Os efeitos de difusão de retorno e de saturação do potencial elástico, que devem ocorrer quando as atmosferas de átomos intersticiais se aproximam da saturação, não são considerados no modelo de Cottrell e Bilby (1949) que, portanto, deve descrever o envelhecimento apenas em seus estágios iniciais (Castro, 1998, Waterschoot *et al.*, 2003). Por esse motivo, Leslie (1982) cita o modelo proposto por Harper (1951), no qual o número de átomos que alcança as deslocações por unidade de tempo, por comprimento unitário de deslocações é proporcional a t^n . Este modelo tem como finalidade estender a aplicabilidade através da hipótese de que a taxa de migração do soluto é proporcional à fração de átomos ainda em solução. Conforme citado por Castro (1998), de acordo com Baird (1963), quando não ocorre precipitação no envelhecimento, ou quando esta ocorre após a formação de atmosferas, observa-se que a equação de Harper descreve a cinética deste fenômeno de maneira eficiente, até próximo da saturação dos efeitos (Buono *et al.*, 1998; Baird, 1963; Cottrell e Bilby, 1949). Buono *et al.* (1998) citando Burke (1965), argumentam que esta capacidade, da equação de Harper, de descrever o envelhecimento, indica que em grande parte dos processos de envelhecimento em aços carbono, as etapas finais de precipitação são também controladas pela formação de atmosferas, que envolve difusão em volume, sendo portanto um processo mais lento do que a precipitação, esta envolvendo transferência de soluto das atmosferas para os precipitados por difusão ao longo das deslocações. Desta forma, $n = \frac{2}{3}$, originalmente proposto para descrever o envelhecimento em aços baixo carbono, pode assumir outros valores. Esta observação é importante, na medida em que o expoente do tempo pode ser interpretado da forma feita por Cottrell e Bilby (1949) e relacionado à geometria do

caminho de difusão e do potencial de interação soluto-deslocações (Buono *et al.*, 1998).

3.4. Envelhecimento por Deformação em Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os estudos sobre envelhecimento após deformação e envelhecimento dinâmico em aços inoxidáveis austeníticos têm focalizado principalmente o processo em condições em que não há martensita induzida por deformação e atribuído seus efeitos à reorientação de pares intersticiais-lacunas no campo de tensões das deslocações (Almeida *et al.*, 1994; Almeida *et al.*, 1998) ou à formação de atmosferas nas deslocações por átomos de Cr e Ni, no caso de envelhecimento após deformação e dinâmico no aço 304 em altas temperaturas (Cho *et al.*, 2000).

Almeida *et al.* (1994) concluíram que nitrogênio e carbono têm a mesma influência no envelhecimento dinâmico de aços inoxidáveis austeníticos de diferentes composições e obtiveram valores da energia de ativação para este envelhecimento na faixa de 184-214kJ/mol. Segundo Almeida *et al.* (1998) quanto menor a concentração de (C+N) nos aços AISI 304, maior é a energia necessária para promover instabilidade plástica.

O número de trabalhos considerando o envelhecimento por deformação em aços inoxidáveis contendo martensita é pequeno. Boratto e Gonzalez (1982) evidenciaram características de envelhecimento dinâmico em um aço AISI 201 no intervalo de temperaturas de 4°C a 44°C. Os autores relacionaram as baixas temperaturas nas quais se observou o envelhecimento dinâmico na martensita a um mecanismo de ordenamento de curto alcance de átomos de carbono nas deslocações, tomando como base o baixo valor da energia de ativação para o envelhecimento após deformação na martensita, 7,6kJ/mol, encontrado por Bowen *et al.* (1967).

Os trabalhos relativos ao envelhecimento por deformação na martensita em aços inoxidáveis metaestáveis (Boratto e Gonzalez, 1982; Rathbun *et al.*, 2000) reportam valores de energia de ativação bem menores do que os valores correspondentes às energias de ativação para difusão do carbono e nitrogênio na ferrita, o que tornaria o processo muito mais rápido.

Rathbun *et al.* (2000) estudaram o envelhecimento na martensita induzida por deformação em aços inoxidáveis austeníticos AISI 301 e AISI 305. Os valores de energia de ativação encontrados se situaram entre 7 e 14kJ/mol, o que também levou os autores a associar o mecanismo de envelhecimento a uma redistribuição de curto alcance dos átomos de C e N nas deslocações.

Talonen *et al.* (2004) mostraram que aços inoxidáveis austeníticos apresentam envelhecimento por deformação e que a presença da martensita induzida por deformação é uma condição necessária para o aparecimento deste fenômeno. A energia de ativação apresentada pelos autores, em torno de 130kJ/mol, foi relacionada ao revenimento da martensita, o qual envolve a redistribuição de átomos de carbono e nitrogênio. Este valor de energia de ativação, corresponde entretanto, ao estágio relativo à precipitação do carboneto ϵ (será denominado carboneto ϵ'), de acordo com De *et al.*, (2001), conforme citado pelos autores.

3.5. Envelhecimento na Martensita

O envelhecimento na martensita no aço inoxidável AISI 304 tem sido pouco estudado e, neste caso, tem-se pouca informação disponível na literatura sobre a cinética de envelhecimento e os mecanismos associados ao envelhecimento nesta fase nos aços inoxidáveis metaestáveis.

Mangonon e Thomas (1970), Mukhopahyay *et al.* (1995), Rathbun *et al.* (2000), Mantilla (2004) e Talonen *et al.* (2004) focalizaram seu estudo no envelhecimento após deformação na martensita em aços inoxidáveis austeníticos metaestáveis. O envelhecimento dinâmico nesta fase também é reportado na literatura por Boratto e Gonzalez (1982).

O envelhecimento por precipitação na martensita foi estudado por Abe e Suzuki (1980) e Waterschoot *et al.* (2003), que trabalharam com aços baixo teor de carbono acalmados ao alumínio e aços bifásicos, respectivamente.

Mukhopadhyay *et al.* (1995) e Mangonon e Thomas (1970), em seu trabalho, afirmam que as mudanças nas propriedades mecânicas do aço AISI 304 pré-deformado a frio

e envelhecido são resultantes da formação adicional de martensita α' no resfriamento posterior aos tratamentos de envelhecimento. Rathbun *et al.* (2000), Mantilla (2004) e Talonen *et al.* (2004), no entanto, não observaram o aumento na fração volumétrica de martensita no resfriamento subsequente ao envelhecimento, e mostraram que o aumento observado nas propriedades mecânicas, com o tempo e temperatura de tratamento, foi devido unicamente ao envelhecimento na martensita induzida por deformação.

Mangonon e Thomas (1970) avaliaram os efeitos do envelhecimento por deformação nas propriedades mecânicas de aços inoxidáveis austeníticos metaestáveis. Os tratamentos de envelhecimento ocorreram no intervalo de temperatura de 25 a 500°C durante 90 minutos, para o aço AISI 304 pré-deformado em tração de 4, 10, 15 e 20% a -196°C. As propriedades estudadas em função destes parâmetros foram variação do limite de escoamento, limite de resistência e ductilidade (alongamento total). Para avaliar se as mudanças nas propriedades com tempo e temperatura estariam relacionadas à formação de martensita adicional após os tratamentos de envelhecimento foram empregadas neste trabalho a técnica de balança de saturação magnética e difração de raios X.

Mangonon e Thomas (1970) mostraram, conforme a Figura 3.7, que o envelhecimento de um aço da série 300 previamente deformado, nas quantidades indicadas na figura, apresentou um máximo na variação do limite de escoamento com a temperatura de envelhecimento a 400°C e este efeito foi relacionado à formação adicional de martensita durante o resfriamento, induzida por um aumento local da temperatura M_s ocasionado pelo empobrecimento da matriz em Cr e C devido à precipitação de partículas de carboneto de cromo durante o envelhecimento.

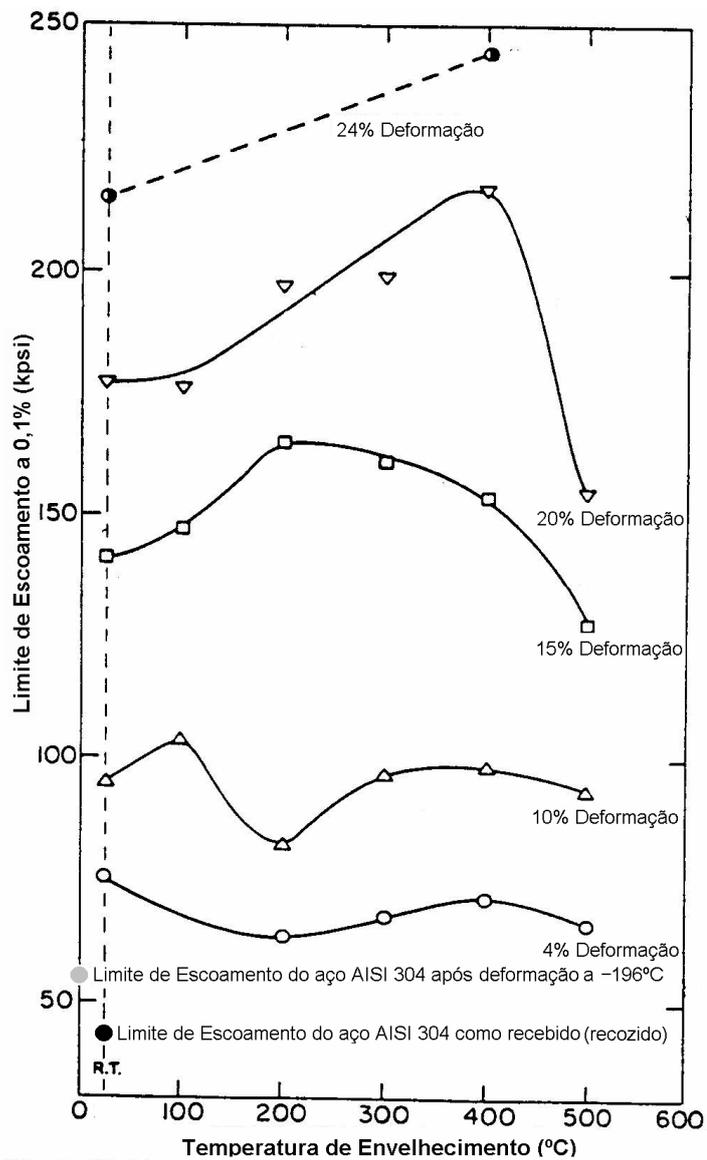


Figura 3.7 - Limite de escoamento do aço AISI 304 deformado nas condições indicadas, a -196°C , e após envelhecimento durante 90 minutos nas temperaturas descritas (Mangonon e Thomas, 1970).

Como pode ser observado na Figura 3.7, segundo os autores, a intensidade da variação no envelhecimento na martensita nos aços inoxidáveis austeníticos está relacionada à quantidade de pré-deformação. Na temperatura ambiente (RT) na condição de recozido, este material apresenta σ_e constante, uma vez que o material permanece austenítico, nesta condição, nas temperaturas de envelhecimento.

O aumento observado no limite de escoamento é maior quando a pré-deformação é maior que 15%. Neste caso, um máximo no valor de σ_e é atingido a 400°C.

A Figura 3.8 mostra que a resistência mecânica do aço AISI 304 é também função da quantidade de pré-deformação e da temperatura de envelhecimento.

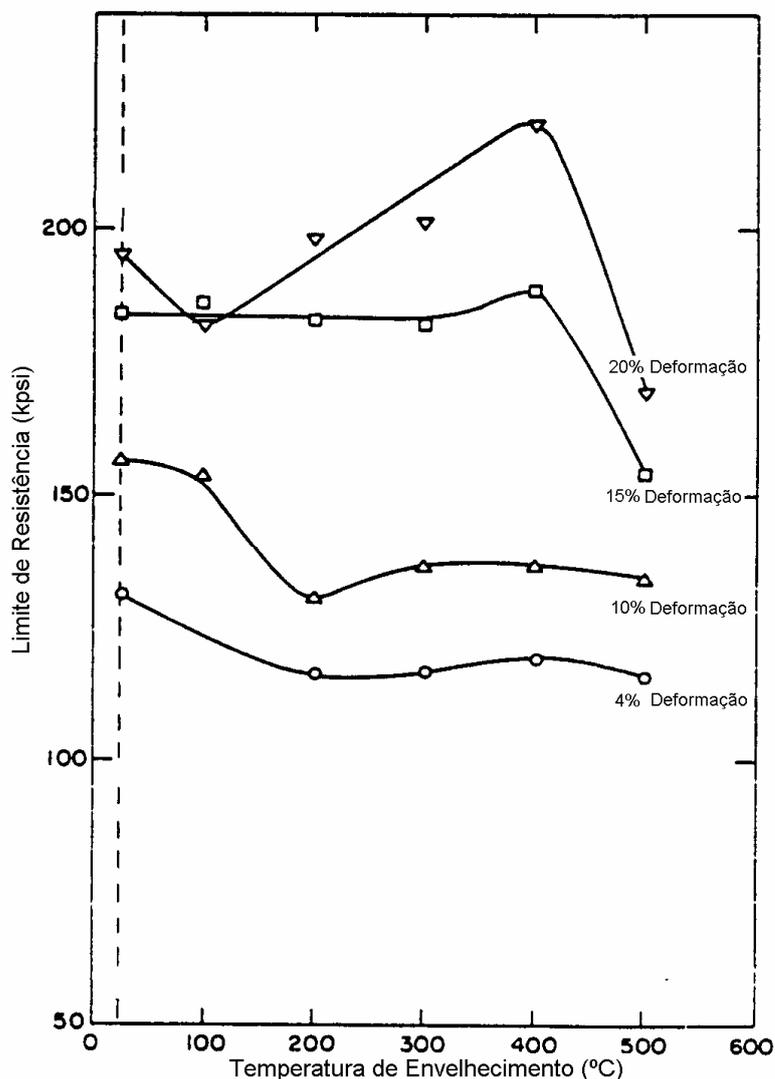


Figura 3.8 - Limite de resistência do aço AISI 304 deformado nas condições indicadas, a -196°C , e após envelhecimento durante 90 minutos nas temperaturas descritas (Mangonon e Thomas, 1970).

Mangonon e Thomas (1970), ao estudar o envelhecimento após deformação na martensita em aços inoxidáveis austeníticos, afirmaram que no envelhecimento a 400°C e 90 minutos, a fase ϵ desaparece completamente conforme a Figura 3.9. Os autores relataram que este decréscimo está associado à transformação reversa martensita $\epsilon \rightarrow$ austenita a partir de 200°C , pois amostras do aço 304 envelhecidas a 100°C não apresentaram variação na intensidade relativa integrada do pico $(1\ 0\ 1)_{\epsilon}$, conforme Figura 3.9.

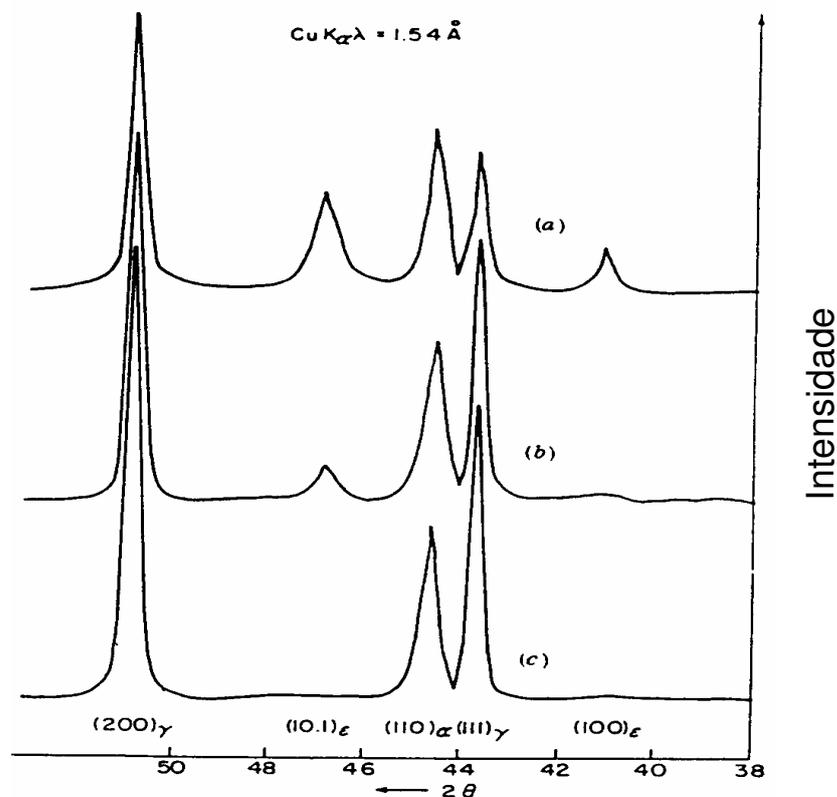


Figura 3.9 - Difratomogramas de raios X do aço inoxidável austenítico após deformação de 10% a -196°C (a) Seguido de envelhecimento a 100°C e 90 minutos; (b) Envelhecimento a 200°C e 90 minutos e (c) Envelhecimento a 400°C e 90 minutos (Mangonon e Thomas, 1970).

Ao avaliar a Figura 3.9 não são observadas evidências na variação da intensidade relativa do pico $(1\ 1\ 0)_{\alpha}$, sugerindo que na faixa de temperatura de 200 a 400°C a fração volumétrica de martensita α' parece ser estável. Apesar disso, como realizado por Mangonon e Thomas (1970), medidas de saturação magnética, para ensaios mecânicos onde a pré-deformação foi de 10, 15 e 20%, conforme a Figura 3.10, mostram claramente que, na mesma faixa de temperaturas (200 - 400°C), há um aumento nos valores obtidos na magnetização, ou seja, aumento na FVM, o que não se observa nos difratogramas de raios X.

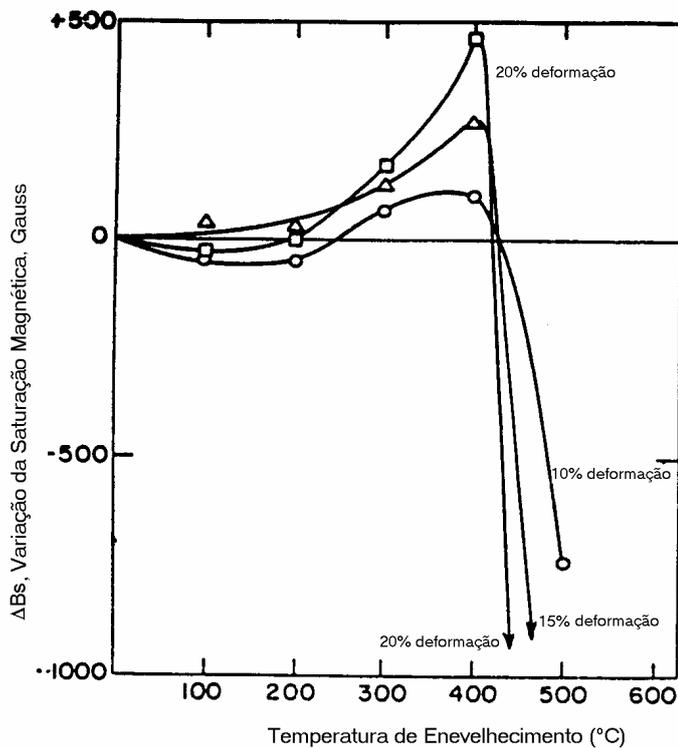


Figura 3.10 - Variação na saturação magnética do aço inoxidável 304 após os tratamentos termomecânicos indicados e tempo de envelhecimento de 90 minutos (Mangonon e Thomas, 1970).

Segundo os autores, os resultados acima indicam que a maior variação da saturação magnética em amostras envelhecidas a 400°C ocorrem devido ao aumento da quantidade de martensita α' no resfriamento subsequente, o que estaria de acordo com os aumentos observados nas propriedades mecânicas de resistência, nesta mesma temperatura.

A queda nos valores dos níveis de saturação magnética, a partir da temperatura de envelhecimento de 400°C, observada na Figura 3.10, segundo Mangonon e Thomas (1970), está associada à retransformação da martensita $\alpha' \rightarrow \gamma$, o que é corroborado pela Figura 3.8 (Mangonon e Thomas, 1970), a qual apresenta um decréscimo na resistência mecânica deste material nesta temperatura.

Mukhopadhyay *et al.* (1995) citaram que o trabalho a frio, em aços inoxidáveis AISI 304, favorece a precipitação de carbonetos no envelhecimento subsequente. Segundo esses autores, esse efeito é bem maior quando há martensita induzida por deformação, pois o cromo e o carbono podem difundir mais rapidamente na martensita (CCC) que na austenita (CFC). O que equivale a dizer que a maioria do carbono é utilizado na formação de carbonetos, dando origem a uma alta densidade de carbonetos na martensita. Portanto, segundo os autores, com a presença da martensita α' em aços AISI 304 deformados a frio, a composição química da matriz é alterada com a queda de cromo e carbono durante envelhecimento, e resulta na formação de martensita adicional durante resfriamento até a temperatura ambiente.

Esses autores avaliaram o envelhecimento na martensita induzida por deformação em aços AISI 304 através da técnica de emissão acústica. O envelhecimento ocorreu a 400°C em uma hora em aços trabalhados a frio entre 0 e 50% de deformação. A formação adicional de martensita no resfriamento após envelhecimento, segundo os autores, é função da quantidade de conformação mecânica a frio e ocorre no resfriamento entre 193 e 330°C. A técnica de emissão acústica foi utilizada para detecção da formação de martensita α' adicional no resfriamento. Uma maior extensão da emissão acústica foi observada para 50% de deformação, enquanto que a 20% de deformação essa emissão foi mínima. Os autores utilizaram o ferritoscópio para quantificar a fração volumétrica de martensita após deformação a frio e após deformação+envelhecimento, conforme a Figura 3.11, que mostra uma relação crescente entre ferrita- δ equivalente (fração volumétrica de martensita) e deformação a frio no aço AISI 304.

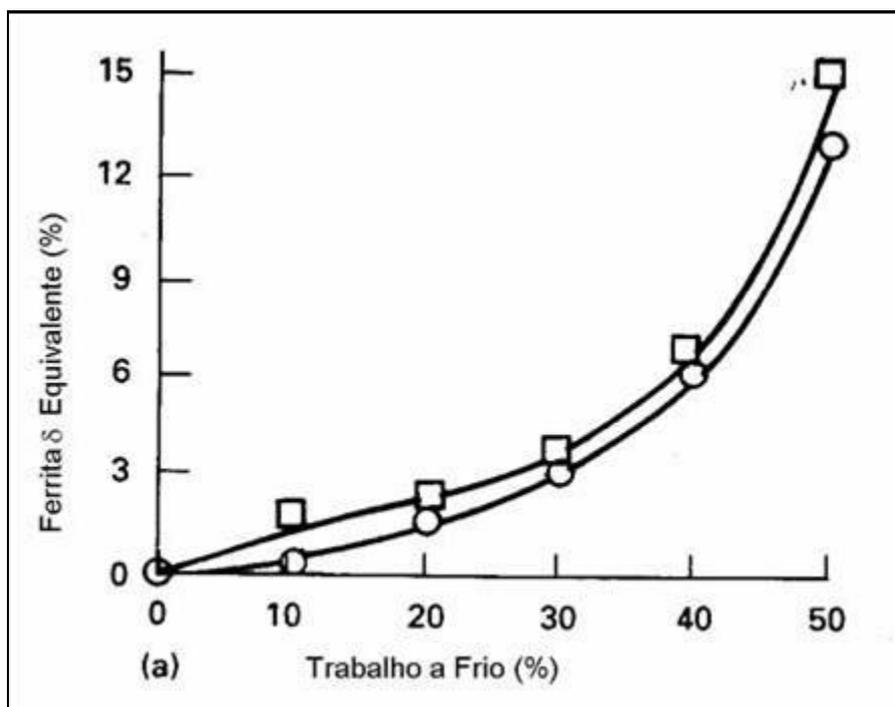


Figura 3.11 - Variação da ferrita equivalente (fração volumétrica de martensita) em função da deformação a frio do aço AISI 304 (onde “□” está relacionado ao aço deformado a frio e envelhecido e “○” refere-se ao aço deformado a frio apenas) (Mukhopadhyay *et al.*, 1995).

Rathbun *et al.* (2000) estudaram o envelhecimento após deformação em aços inoxidáveis comerciais, AISI 301 (CR 301) e AISI 302 (CR 302), trabalhados a frio de 13 e 43%, respectivamente. Um aço AISI 301 (PS 301) processado em laboratório e pré-deformado de 20% em tração a -25°C também foi estudado pelos autores. A composição química e FVM obtida após pré-deformação destes materiais estão listadas na Tabela III.1.

Tabela III.1 - Composição química (% em peso) e FVM dos aços estudados por Rathbun *et al.* (2000).

Aço	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Co	FVM
CR 301	0,13	0,94	0,031	0,002	0,38	16,52	6,94	0,27	0,03	0,21	0,14	17
CR 302	0,061	1,72	0,032	0,014	0,40	18,20	8,12	0,32	0,05	0,31	0,12	33
PS 301	0,135	1,81	0,028	0,0003	0,34	16,82	6,21	0,37	0,07	0,46	0,10	42

As mudanças ocorridas durante os tratamentos de envelhecimento foram observadas através da variação do limite de escoamento e da fração volumétrica de martensita, avaliados por ensaios de tração e ferritoscópio, respectivamente.

As temperaturas utilizadas neste estudo variaram entre 100 e 600°C onde o tempo de envelhecimento foi de 30 minutos.

Rathbun *et al.* (2000) ao avaliarem o envelhecimento após deformação na martensita em aços inoxidáveis austeníticos também afirmam que não há praticamente nenhuma mudança na fração volumétrica de martensita nas temperaturas de envelhecimento entre 100 e 500°C. A 600°C, a fração volumétrica de martensita diminuiu, conforme a Figura 3.12, provavelmente, conforme os autores, como resultado da formação de austenita por mecanismo difusional.

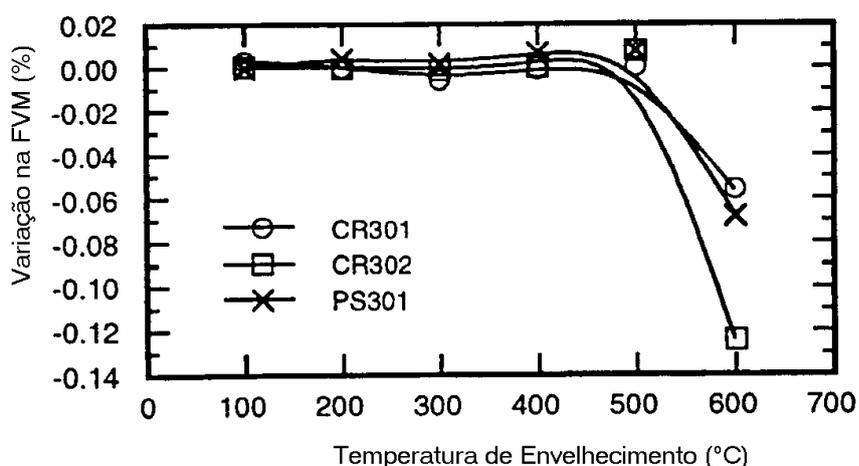


Figura 3.12 - Mudança na FVM com a temperatura de envelhecimento. Amostras envelhecidas 30 minutos (Rathbun *et al.*, 2000).

Segundo os autores, as mudanças observadas no envelhecimento são unicamente devidas à presença da martensita induzida por deformação, uma vez que uma amostra de um aço austenítico, envelhecido nas condições de estudo (temperatura entre 100 e 600°C, 30 minutos) não apresentou variação no limite de escoamento.

A cinética de envelhecimento na martensita induzida por deformação nos aços inoxidáveis metaestáveis foi determinada por Rathbun *et al.* (2000), em função das mudanças observadas no limite de escoamento, entre 100 e 300°C em tempos de 0, 5, 10, 15 e 20 minutos. Para o aço CR 301, o valor da energia de ativação encontrado foi de 14kJ/mol e para CR 302, o valor da energia de ativação foi de 7kJ/mol. Segundo os autores, estes valores encontrados são significativamente inferiores ao valor da energia de ativação para difusão do carbono no ferro- α , (82,6kJ/mol, de acordo com Reed-Hill e Abbaschian, 1992), sugerindo que outros mecanismos devem contribuir à este processo, além da difusão do carbono. No entanto, segundo Rathbun *et al.* (2000), os valores de energia de ativação encontrados, estão de acordo com o valor reportado da energia de ativação para a redistribuição do carbono para as deslocamentos em aços completamente martensíticos, de acordo com Mogutnov e Polonov (1969), citados pelos autores.

O mecanismo sugerido por Rathbun *et al.* (2000) envolvendo o envelhecimento por deformação na martensita em aços inoxidáveis austeníticos metaestáveis está associado à redistribuição de curta distância dos átomos de carbono para as deslocamentos.

Em seu trabalho, Mantilla (2004) estuda o envelhecimento após deformação na martensita no aço AISI 304. As mudanças observadas em função da temperatura de envelhecimento para um tempo de 30 minutos foram ductilidade (alongamento total até a fratura e alongamento uniforme), limite de resistência e limite de escoamento. A faixa de temperatura de envelhecimento empregada neste trabalho foi de 50 a 200°C. Nas condições de pré-deformação empregadas, -15°C e 30% de deformação em tração, a fração volumétrica de martensita obtida para o aço 304 foi de 60%. Segundo Mantilla (2004), para 60% de martensita, neste aço, as observações nas variações das propriedades mecânicas foram bem identificadas. Não foram observadas variações na FVM no resfriamento subsequente ao envelhecimento, conforme obtido por Rathbun *et al.* (2000).

Um máximo aumento nas propriedades mecânicas de resistência foi observado a 200°C, indicando tendência à saturação do limite de resistência nesta temperatura, para 30 minutos de envelhecimento, conforme a Figura 3.13.

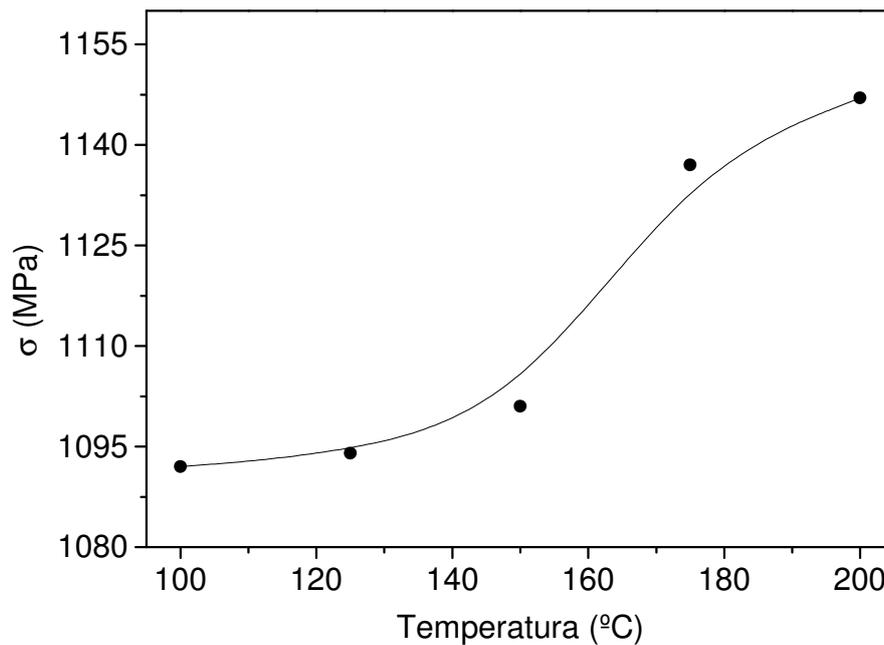


Figura 3.13 - Variação do limite de resistência com a temperatura de envelhecimento para amostras envelhecidas 30 minutos (Mantilla, 2004).

Com relação à ductilidade, Mantilla (2004) mostra em seu trabalho que esta propriedade se comporta de maneira inversa ao observado na Figura 3.13. Neste caso, a 200°C, o alongamento total uniforme e o alongamento total até a fratura atingem um valor mínimo, de 1,37 e 5,97%, respectivamente.

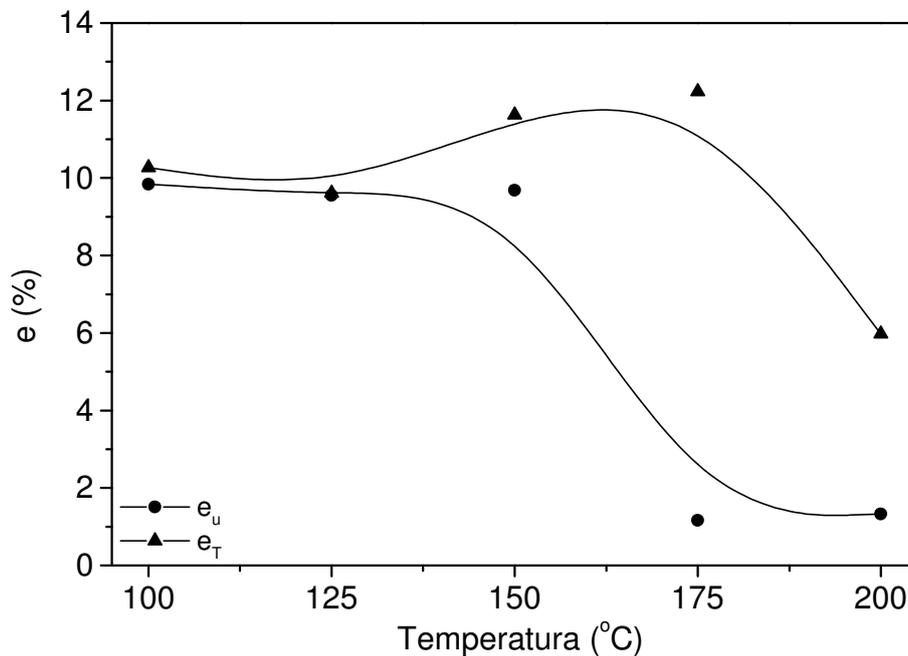


Figura 3.14 - Variação do limite de resistência com a temperatura de envelhecimento para amostras envelhecidas 30 minutos (Mantilla, 2004).

Talonen *et al.* (2004) realizaram seu estudo em aços inoxidáveis austeníticos metaestáveis AISI 301 pré-deformados em tração na temperatura ambiente de 5, 15 e 25%, onde as frações volumétricas de martensita obtidas nestas condições foram iguais a 3, 18 e 43%, respectivamente. A temperatura de envelhecimento empregada neste trabalho variou de 80 a 200°C onde os tempos utilizados variaram de 1 a 10000 minutos. Conforme dito anteriormente, segundo os autores, o envelhecimento por deformação ocorre em aços inoxidáveis austeníticos apenas quando a martensita induzida por deformação está presente no material e o envelhecimento é associado ao aumento no limite de escoamento superior. Além disso, quanto maior o valor da FVM, maiores valores nas propriedades mecânicas de resistência são obtidos. A quantidade de martensita também altera a taxa de envelhecimento. Segundo Talonen *et al.* (2004), o aumento no limite de escoamento ocorre mais rapidamente quanto maior a quantidade de martensita α' . Esses autores afirmam que nenhuma variação na FVM é observada após os tratamentos de envelhecimento. Os autores estudaram as mudanças microestruturais ocorridas no aço após os tratamentos de envelhecimento

e não detectaram a evidência da formação de precipitados na austenita. Através desta análise, concluíram então que o processo de envelhecimento está relacionado ao revenimento da martensita α' , o qual envolve a redistribuição de átomos de nitrogênio e carbono.

O estudo da cinética de envelhecimento, realizado por Talonen *et al.* (2004) foi feito baseando-se na equação de Harper (1951) onde a fração transformada foi analisada em termos do aumento no limite de escoamento superior.

Talonen *et al.* (2004) relataram que o expoente do tempo, n , variou de acordo com a quantidade de pré-deformação e temperatura de envelhecimento. Para 5% de pré-deformação (FVM=3%) os autores encontraram duas possíveis tendências: a 110 e 140°C o valor de n encontrado foi de 0,63, enquanto que para maiores temperaturas o valor de n foi maior que 1. Para uma pré-deformação de 25% (FVM=43%), o valor encontrado foi $n=0,3$. Os autores afirmam que nenhum estudo relacionado à cinética de envelhecimento tinha sido proposto na literatura e que os valores encontrados para o expoente do tempo sugerem trabalhos posteriores. A Tabela III.2 mostra como o expoente do tempo (n) variou com a temperatura e quantidade de pré-deformação (PD) do aço estudado.

Tabela III.2 - Valores do expoente do tempo, n , para o aço AISI 301LN pré-deformado (PD) nas condições e temperaturas indicadas (Talonen *et al.*, 2004).

Temperatura (°C)	PD 5%	PD 15%	PD 25%
80	-	-	0,25
110	0,63	0,30	0,27
140	0,63	0,33	0,29
170	1,03	0,38	0,32
185	1,27	0,48	-
200	1,11	0,44	0,34

A Figura 3.15 ilustra a variação da fração transformada, para FVM = 3%, com o tempo e temperatura de tratamento para o aço estudado por Talonen *et al.* (2004). Pode-se observar, conforme dito anteriormente, que há um primeiro estágio presente em baixas temperaturas (110 e 140°C) relacionado ao processo de envelhecimento na martensita e o segundo estágio, que ocorre em temperaturas mais elevadas (170, 185 e 200°C).

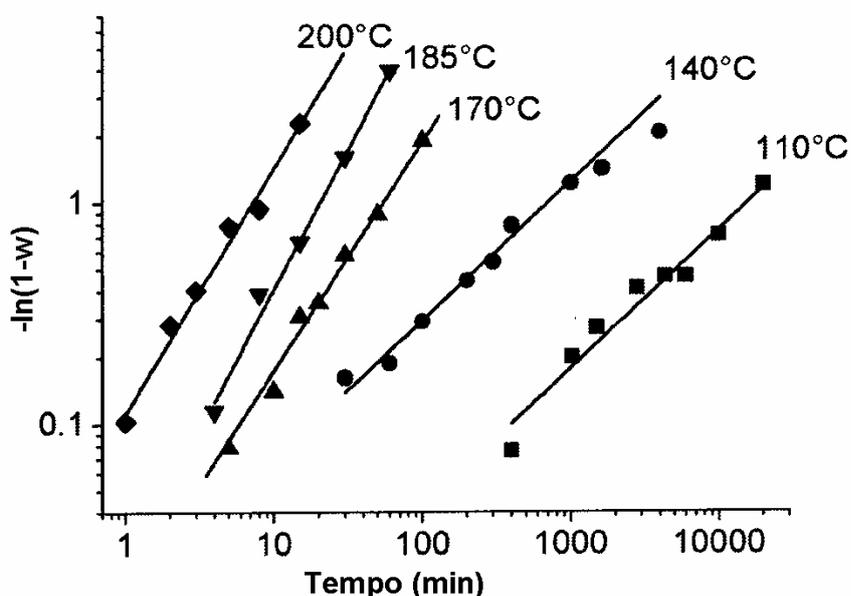


Figura 3.15 - Variação da fração transformada (w) com o tempo e temperatura de envelhecimento para o aço inoxidável austenítico AISI 301LN pré-deformado em tração de 5% a 25°C (Talonen *et al.*, 2004).

De acordo com a quantidade de pré-deformação, os autores encontraram um valor da energia de ativação, que foi de 130, 134 e 113kJ/mol, para pré-deformações de 5, 15 e 25%, respectivamente.

Talonen *et al.* (2004) afirmam que estes resultados não são compatíveis com os valores obtidos por Rathbun *et al.* (2000) e também por De *et al.* (2001). De *et al.* (2001) encontraram uma energia de ativação de 80kJ/mol no envelhecimento após deformação em aços de ultra baixo teor de carbono e atribuíram este valor à difusão do carbono e nitrogênio na ferrita neste tipo de aço. No entanto, conforme citado por

Talonen *et al.* (2004), Honeycombe e Badeshia (1995) encontraram um valor da energia de ativação para difusão do carbono e nitrogênio na austenita igual a 135kJ/mol o que, segundo os autores, estaria de acordo com os valores reportados em seu trabalho, o que pode ser um indicativo de que o valor de energia de ativação encontrado pelos autores não estaria relacionado ao envelhecimento na martensita e sim na austenita. Além disso, Talonen *et al.* (2004) afirmam que há uma necessidade de maior investigação com relação à cinética de envelhecimento e aos mecanismos envolvidos neste processo.

Waterschoot *et al.* (2003) estudaram o envelhecimento por deformação em aços bifásicos trabalhados a frio. A evolução decorrente do envelhecimento por deformação foi realizada através das variações dos valores do limite de escoamento, obtidos por ensaios de tração onde amostras pré-deformadas de 0,5% foram submetidas ao envelhecimento entre 50 e 170°C em tempos que variaram de 1 a 40000 minutos. O aço bifásico foi tratado termicamente de três maneiras distintas para variar as quantidades das fases presentes no aço, sendo: bifásico convencional (BC), bifásico com pouca martensita (BPM) e bifásico com muita martensita (BMM). A quantidade de fases e a concentração de carbono presente nestas fases são apresentadas na Tabela III.3.

Tabela III.3 - Fração volumétrica e quantidade de carbono dos aços bifásicos tratados termicamente (Waterschoot *et al.*, 2003).

Aço DP	Fração de martensita	Fração de ferrita	C(%) _{martensita}	C(%) _{ferrita}
BMM	25	75	0,29	15
BC	12	88	0,59	3
BPM	11	89	0,65	19

Segundo os autores, o envelhecimento nos aços bifásicos estudados pode ser descrito por três estágios principais:

- Primeiro estágio: ancoramento das deslocações na ferrita por átomos de carbono resultando em um aumento de $\Delta\sigma$ de aproximadamente 30Mpa;
- Segundo estágio: o excesso de carbono intersticial, não utilizado no estágio anterior, começa a formar *clusters* de carbono ou carbonetos de baixa temperatura, como o carboneto ϵ' . O aumento do $\Delta\sigma$ depende principalmente da quantidade de carbono intersticial. O máximo aumento observado por Waterschoot *et al.* (2003) foi de 65MPa para as amostras BMM;
- Terceiro estágio: devido a formação de carbonetos de transição na martensita, o volume de martensita decresce. As tensões internas, introduzidas na ferrita devido à transformação martensítica são reduzidas, levando a um forte aumento do valor de $\Delta\sigma_{0,5}$. Os aumentos observados ficaram em torno de 160 e 250MPa.

A Figura 3.16 ilustra os estágios de envelhecimento nos aços bifásicos, conforme determinado por Waterschoot *et al.* (2003).

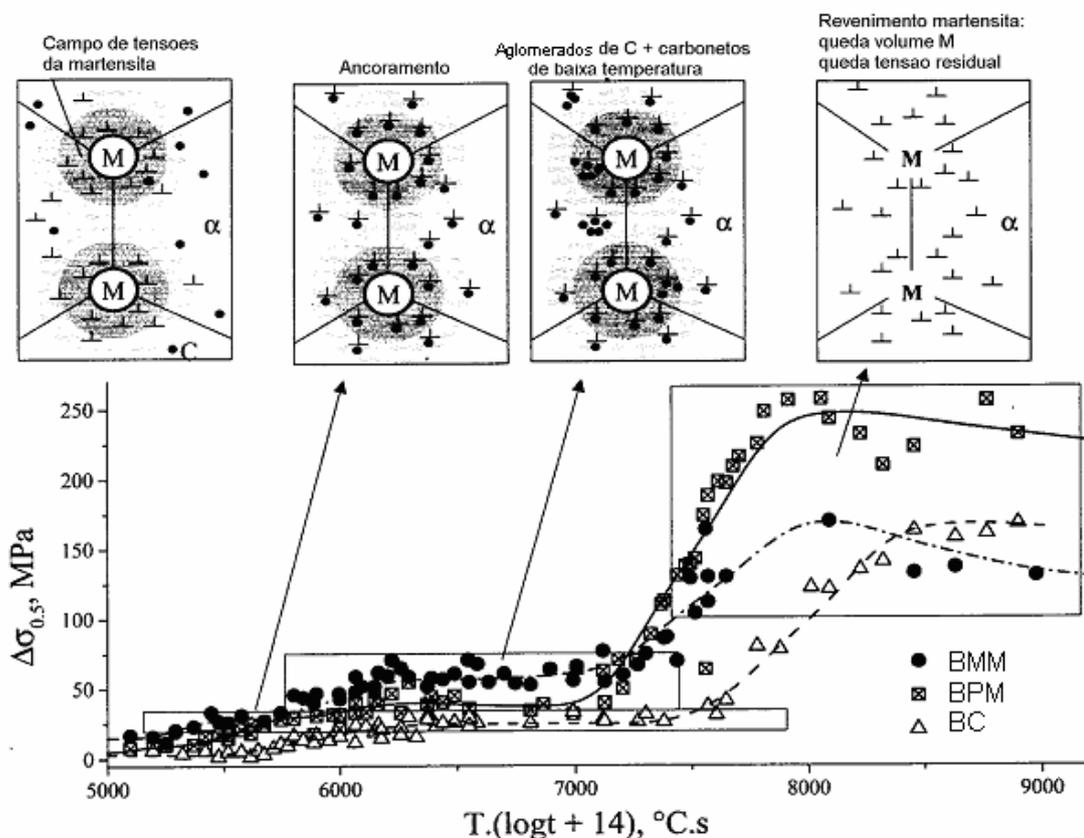


Figura 3.16 - Desenho esquemático dos processos envolvidos no envelhecimento de aços bifásicos em função da temperatura de envelhecimento (T) e tempo de envelhecimento (t) (Waterschoot *et al.*, 2003).

A cinética de envelhecimento dos aços bifásicos foi obtida por Waterschoot *et al.* (2003), onde os valores do coeficiente do tempo da equação de Harper (1951) obtidos seguiram a lei cinética $t^{2/3}$, com exceção da amostra BC, onde o expoente do tempo foi de 0,6. Segundo os autores, espera-se que este estágio esteja relacionado ao revenimento da martensita pois sabe-se que os *clusters* de carbono começam a formar em certos pontos da linha de deslocação até a saturação desta linha. Os *clusters* crescem preferencialmente com os átomos de carbono movendo ao longo das deslocações uma vez que estas são trilhas de rápida difusão. Como a lei cinética $t^{2/3}$ foi seguida pelas amostras BMM e BPM, pode-se esperar que os sítios intersticiais ao longo dos núcleos das deslocações são preenchidos com átomos de carbono dirigindo-se para a matriz martensítica. Conseqüentemente, n será reduzido nos estágios posteriores devido à faixa restrita de interação da deslocação. A partir daí, a

cinética será governada por difusão regular, resultando no valor de n igual a $\frac{1}{2}$. Este valor do expoente n é confirmado por Roberts *et al.*(1953), conforme citado Waterschoot *et al.* (2003), que encontram a lei cinética de precipitação do carboneto ϵ' na martensita, sendo $t^{1/2}$. Segundo Waterschoot *et al.* (2003), os mecanismos que influenciam os valores de n encontrados em seu trabalho estão ainda sendo estudados.

Abe e Suzuki (1980) estudaram o envelhecimento por precipitação de um aço temperado de baixo teor de carbono acalmado ao alumínio. O objetivo principal dos autores foi mostrar que a condutividade elétrica e o potencial termoelétrico do material poderiam ser empregados na determinação da cinética de envelhecimento deste aço. A faixa de temperatura empregada no envelhecimento foi de 35 a 300°C em tempos variados. As mudanças observadas em função do envelhecimento foram dureza, condutividade elétrica, potencial termoelétrico a 0°C e resistividade elétrica.

A dureza máxima observada, em torno de 200HV, ocorreu a 35°C, para o aço tratado a 10^5 segundos. Para as amostras tratadas a 200°C, neste mesmo tempo, o valor da dureza foi de 100HV. Abe e Suzuki (1980) apresentam coeficientes do tempo da equação de Harper (1951) em torno de 1,3 e energia de ativação para precipitação de carbonetos ϵ' na faixa de $70,6 \pm 2,9$ kJ/mol. Os autores citam Wert (1949) e Doremus (1960) os quais também encontraram este valor de energia de ativação para precipitação de carbonetos.

Capítulo 4: Metodologia

4.1. Material

Estudou-se um aço inoxidável austenítico de procedência comercial, do tipo AISI 304, processado industrialmente e recebido na forma de chapas recozidas de 0,6mm de espessura, cuja composição química é apresentada na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 - Composição química do aço estudado (% em peso).

C (ppm)	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	N (ppm)
255	0,443	1,125	18,23	8,91	0,126	0,225	474

Amostras retiradas na direção de laminação das chapas, com comprimento útil de 80mm e largura de 12,5mm, conforme especificado na norma ASTM E8M-98 para ensaio de tração em corpos de prova planos, foram utilizadas para caracterização do comportamento mecânico.

4.2. Pré-deformação em Tração

Corpos de prova foram deformados de 25% em tração em uma máquina universal de ensaios marca Instron, modelo 5582, equipada com câmara para testes entre -30°C e 200°C, e pacotes de programas para aquisição e tratamento de dados (Instron, Series IX para Windows). O comprimento útil dos corpos de prova foi de 80mm e os testes foram realizados na temperatura de -5°C, a uma taxa de deformação de $2,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Imediatamente após a pré-deformação, os corpos de prova foram rotulados e armazenados em um congelador a cerca de -18°C.

Ensaio preliminares realizados em diferentes temperaturas de pré-deformação mostraram que com uma pré-deformação de 25% a -5°C foi possível obter uma fração volumétrica de martensita igual a 60%, que é um valor razoável para avaliar as mudanças observadas nas propriedades mecânicas devidas ao envelhecimento, uma vez que as mudanças observadas nas propriedades mecânicas foram bem identificadas para valores da FVM iguais ou superiores a 60%, neste aço.

Foram determinados, na temperatura ambiente e taxa de deformação de $2,0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, os parâmetros limite de escoamento, σ_e , tensão de fluxo a 8,0% de deformação, $\sigma_{8,0\%}$, limite de resistência, σ_R , alongamento uniforme, e_u e alongamento total, e_T dos aços, pré-deformados nas condições anteriormente descritas, cujos valores foram utilizados como base para o cálculo da variação das propriedades mecânicas com o tempo e temperatura de envelhecimento. Os valores de σ_e , $\sigma_{8,0\%}$, σ_R , e_u , e e_T foram obtidos a partir de uma média de três ensaios.

4.3. Tratamentos de Envelhecimento

Os tratamentos térmicos de envelhecimento foram realizados nas amostras pré-deformadas de 25% em tração a -5°C , em um banho de óleo de silicone equipado com controlador de temperatura e bomba de agitação mecânica. A capacidade do banho (8 litros de óleo) aliada à agitação mecânica, proporciona variações de temperatura menores de $\pm 1^\circ\text{C}$ e tempos de equalização da temperatura inferiores a 50 segundos. Os tempos de envelhecimento foram contados a partir da equalização da temperatura. Foram consideradas temperaturas de envelhecimento entre 80°C e 160°C e tempos de envelhecimento entre 1,5 e 400 minutos. Após os tratamentos no banho de óleo de silicone, as amostras foram resfriadas em água com gelo e armazenadas novamente a -18°C .

4.4. Ensaios de Tração

Os corpos de prova como recebidos (estado recozido), pré-deformados e envelhecidos foram ensaiados em tração, na temperatura ambiente e a uma taxa de deformação de $2,0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, até a ruptura. As propriedades mecânicas determinadas foram σ_e , $\sigma_{8,0\%}$, σ_R , e_u , e e_T . Os valores destes parâmetros foram obtidos a partir de uma média três ensaios, realizados no equipamento descrito no item 4.2.

4.5. Determinação das Fases Presentes e Medida da Fração Volumétrica

A fração volumétrica de martensita foi determinada em amostras como recebidas e em amostras pré-deformadas de 25% a -5°C . Resultados preliminares nas mesmas condições que foram empregadas neste estudo indicaram que o tratamento de envelhecimento por 500 minutos em temperaturas de até 150°C não altera a fração de martensita (Mantilla, 2004).

A medida da fração volumétrica de martensita foi feita por difração de raios X, em um difratômetro Philips PW1710, utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ e um cristal monocromador de grafita.

Amostras medindo 20mm x 20mm foram seccionadas em cortadeira metalográfica com refrigeração, uma vez que estas dimensões são necessárias para que as mesmas se encaixem da melhor maneira possível no porta-amostra do difratômetro. Para eliminar a superfície afetada pelo corte, onde poderia haver martensita induzida por deformação, as amostras foram decapadas em uma solução contendo 15mL de HCl, 10mL de ácido acético, 5mL de HNO_3 e 2 gotas de glicerina, que foi escolhida com base em vários testes preliminares realizados por Castro (2003).

Com a finalidade de determinar a quantidade relativa de martensita foi utilizada a técnica das intensidades integradas, na qual através da indexação dos picos do difratograma obtido, determina-se a quantidade relativa de cada fase através de uma normalização da área sob os picos. Os dados utilizados foram:

Os dados utilizados foram:

- Radiação: $\text{Cu-K}\alpha$ com comprimento de onda de $1,540598\text{\AA}$;
- Geometria Espacial: Bragg-Brentano;
- Índice: Miller (hkl);
- Ângulo de Varredura: 40 a 90° (intervalo no qual podem ocorrer pelo menos três picos de cada fase analisada);
- Passo: $0,020^{\circ}/\text{s}$.

Os difratogramas padrões são apresentados na Figura 4.1 (Castro 2003).

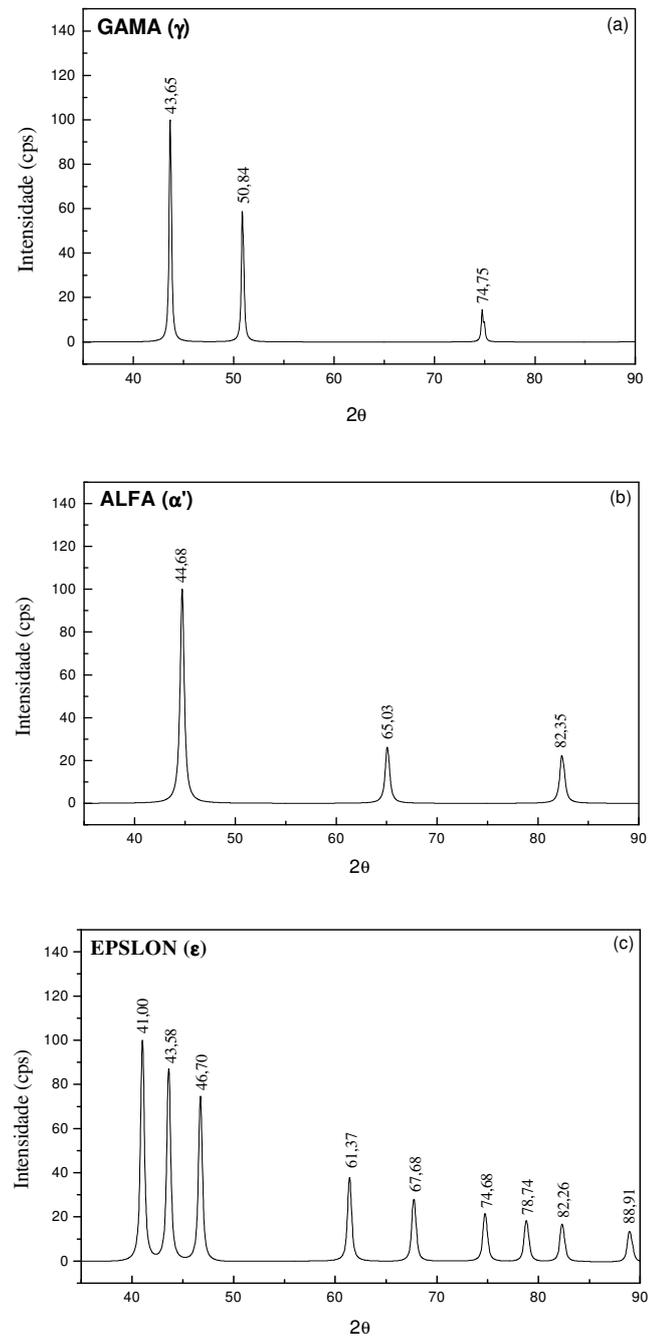


Figura 4.1 - Difratogramas padrões gerados para as fases γ , ϵ e α' no intervalo 2θ de 40 - 90° (Castro, 2003).

As quantidades relativas de fases foram determinadas utilizando a técnica das intensidades integradas: depois de realizada a difração de raios X, são obtidos valores das intensidades dos picos para cada amostra. É ainda necessário conhecer os valores dos ângulos de difração, que são determinados através da equação: $2\theta = 2\theta_i + \text{"passo"} \times i$, onde $2\theta_i$ é o ângulo inicial da difração e $i = 1, 2, 3, \dots$. Determinados os valores de 2θ e das intensidades dos picos, o difratograma relativo a cada amostra é construído. Os valores correspondentes a cada difratograma são transferidos para um programa de ajuste de picos, onde obtém-se os valores das áreas integradas de cada pico e, sabendo-se a área integrada de cada um, determina-se a quantidade relativa de cada fase através de uma normalização da área sob os picos. Um exemplo desta técnica utilizada é apresentado na Figura 4.2, para um aço tipo AISI 304.

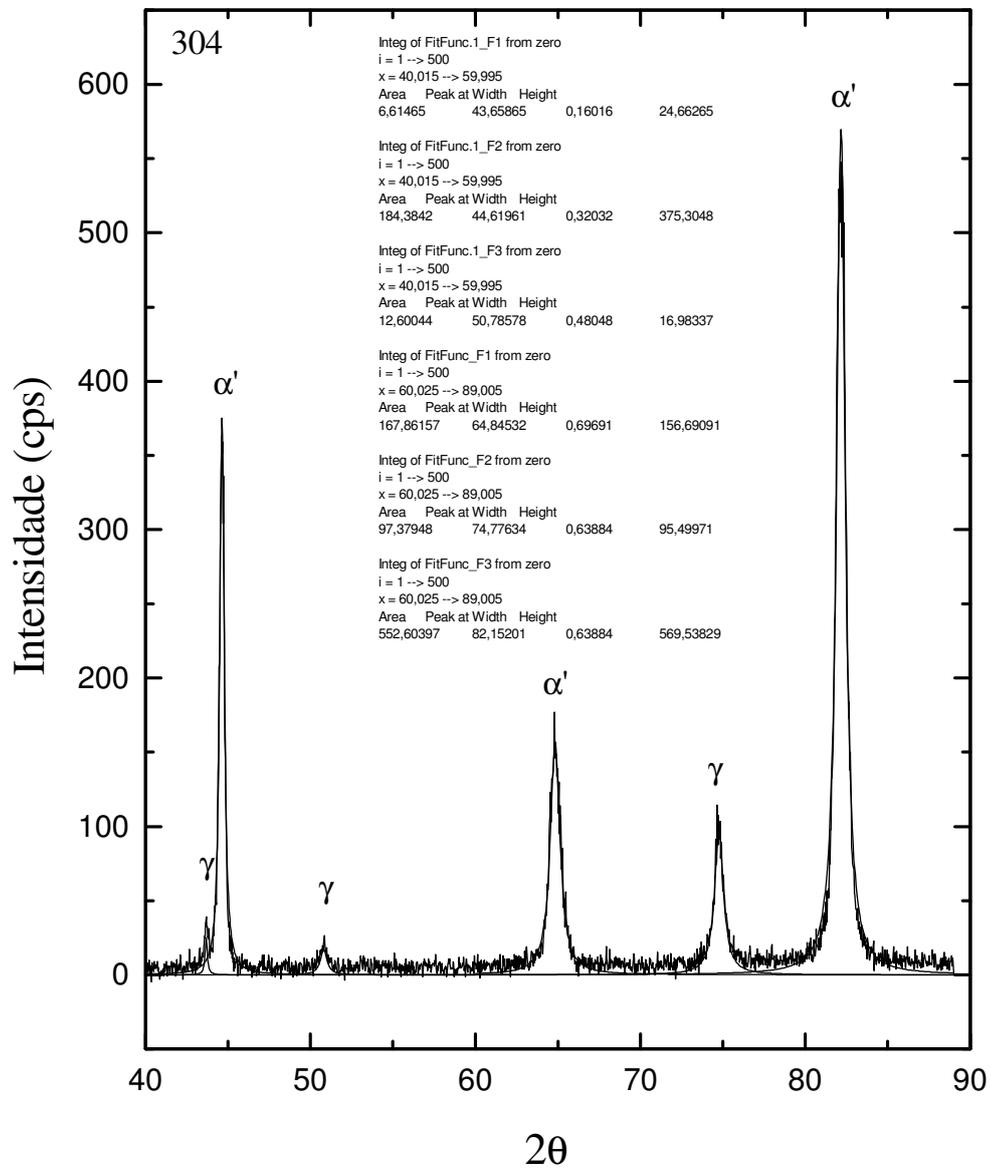


Figura 4.2 - Quantificação de fases por DRX utilizando-se a técnica das intensidades integradas (Castro, 2003).

4.6. Determinação da Cinética de Envelhecimento e Mecanismos Envolvidos

A determinação da susceptibilidade ao envelhecimento dos aços foi feita a partir da medida da intensidade da variação do limite de escoamento, da tensão de fluxo a 8.0% de deformação e do limite de resistência, do alongamento total e do alongamento uniforme, com o tempo e a temperatura de tratamento.

A cinética de envelhecimento foi determinada conforme discutido no item 3.4, utilizando-se para a determinação da fração transformada, y , o valor do limite de escoamento e da tensão de fluxo a 8% de deformação.

A partir dos aspectos fenomenológicos observados e dos valores obtidos para o expoente do tempo, na equação que relaciona esta variável à fração transformada e à energia de ativação do processo foi realizada uma tentativa de identificação dos mecanismos envolvidos no envelhecimento da martensita induzida por deformação no aço inoxidável austenítico AISI 304.

Capítulo 5: Resultados e Discussão

5.1. Propriedades Mecânicas do Material como Recebido e Pré-deformado

As propriedades mecânicas do aço inoxidável austenítico, como recebido e pré-deformado em tração de 25% a -5°C estão apresentadas na Tabela V.1, na qual pode-se observar uma grande variação nas propriedades mecânicas do aço após a formação de martensita induzida por deformação.

Tabela V.1 - Propriedades mecânicas do aço AISI 304 como recebido e pré-deformado em tração.

Aço AISI 304	σ_e (MPa)	$\sigma_{8.0\%}$ (MPa)	σ_R (MPa)	e_u (%)	e_T (%)
Como recebido	260 ± 10	430 ± 15	643 ± 23	$56,82 \pm 9,0$	$60,44 \pm 5,3$
Pré-deformado	940 ± 12	987 ± 17	1004 ± 26	$13,04 \pm 1,5$	$15,52 \pm 2,3$

A Figura 5.1 mostra as curvas tensão-deformação nominais para o material como recebido e pré-deformado. No caso do material como recebido observa-se uma curva $\sigma \times e$ e característica de um aço inoxidável austenítico recozido: ausência de limite de escoamento definido e elevadas capacidade de encruamento e deformação uniforme (Pickering, 1976). No que se refere ao material pré-deformado, além do aumento na resistência e decréscimo no valor do alongamento, observa-se também a presença de limite de escoamento definido e um decréscimo na capacidade de encruamento, característicos da influência da presença de martensita induzida por deformação no comportamento mecânico do aço.

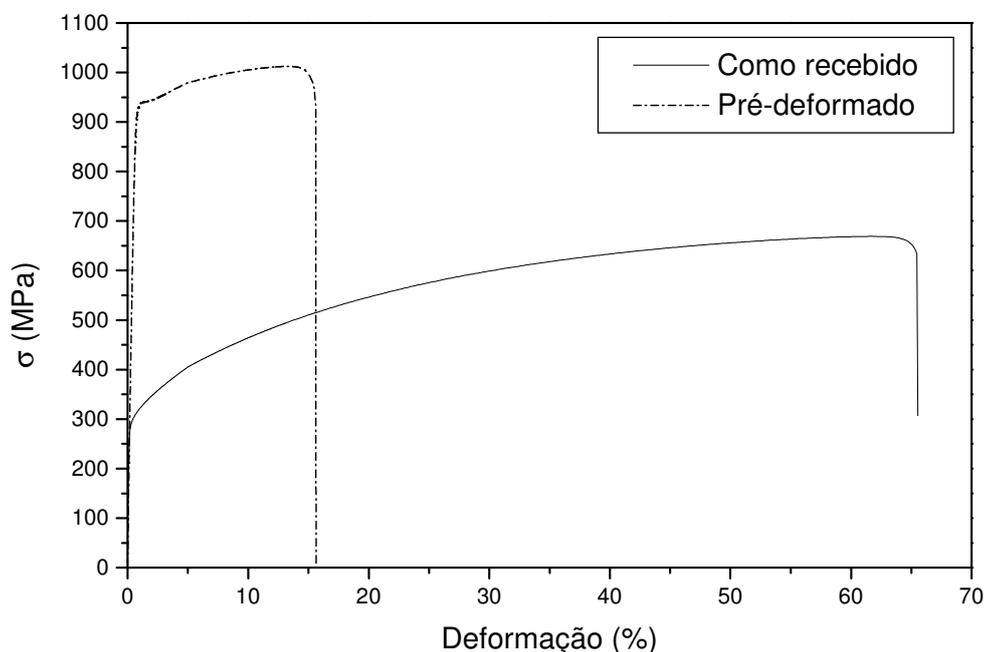


Figura 5.1 - Ensaio de tração do aço AISI 304 como recebido e pré-deformado de 25% a -5°C .

5.2. Determinação das Fases Presentes e Medida da Fração Volumétrica

Os difratogramas do aço AISI 304 são mostrados na Figura 5.2 (a), (b) e (c). A Figura 5.2 (a) mostra o difratograma do aço como recebido, sendo a austenita, a única fase presente, como era de se esperar. A Figura 5.2 (b) mostra o difratograma da amostra pré-deformada de 25% a -5°C em tração e a Figura 5.2 (c) mostra o difratograma da amostra pré-deformada de 25% a -5°C em tração e envelhecida nas condições extremas (160°C - 20min).

Conforme pode-se observar nos difratogramas (b) e (c) da Figura 5.2, a intensidade dos picos da austenita diminuiu, quando comparada ao difratograma (a), enquanto a intensidade dos picos da martensita α' aumentou. Nesta figura não se observa a presença da martensita ϵ , o que está de acordo com os trabalhos de Cina (1958, 1954) Castro (2003) e Spencer *et al.* (2004), que relatam que a martensita ϵ está

presente somente em pequenas deformações e diminui para altos valores de deformação pois a martensita α' nucleia a partir da martensita ϵ .

O difratograma da Figura 5.2(c) apresenta as mesmas fases, com posição 2θ e intensidade dos picos idênticos ao da Figura 5.2(b), o que é mais um indicativo que o envelhecimento nas condições extremas, utilizadas neste estudo, não altera a fração volumétrica de martensita α' .

A fração volumétrica de martensita α' encontrada neste trabalho foi de $60 \pm 6\%$. O erro obtido, está de acordo com o erro experimental da técnica utilizada nestas medidas. Mantilla (2004) quantificou a fração volumétrica de um aço do tipo AISI 304 de composição semelhante, pré-deformado de 30% a -15°C e obteve o mesmo valor da FVM.

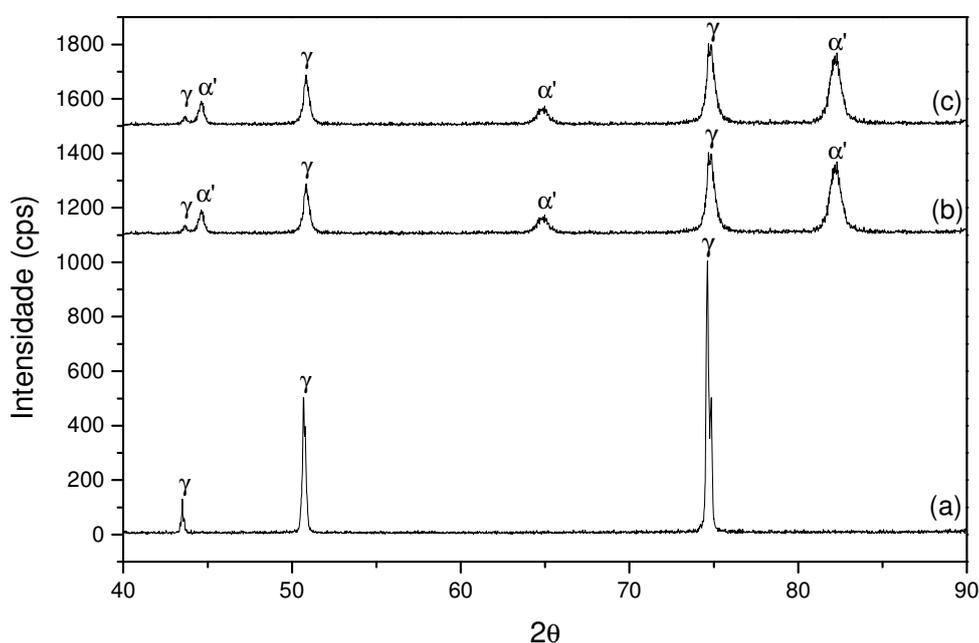


Figura 5.2 - Difratogramas do aço AISI 304 (a) como recebido; (b) pré-deformado em tração de 25% a -5°C e (c) pré-deformado em tração de 25% a -5°C e envelhecido a 160°C - 20min.

Para avaliar se as mudanças observadas nas propriedades mecânicas estariam associadas ao envelhecimento na martensita induzida por deformação, uma amostra do aço 100% austenítico foi envelhecida a 160°C durante 20 minutos. Como se pode observar na Figura 5.3, não há praticamente nenhuma mudança nas propriedades mecânicas do aço inoxidável austenítico AISI 304 envelhecido quando comparado ao aço como recebido, indicando que as mudanças nas propriedades mecânicas, observadas após pré-deformação em tração e posterior envelhecimento, a serem apresentadas e discutidas a seguir, estão associadas à presença da martensita induzida por deformação.

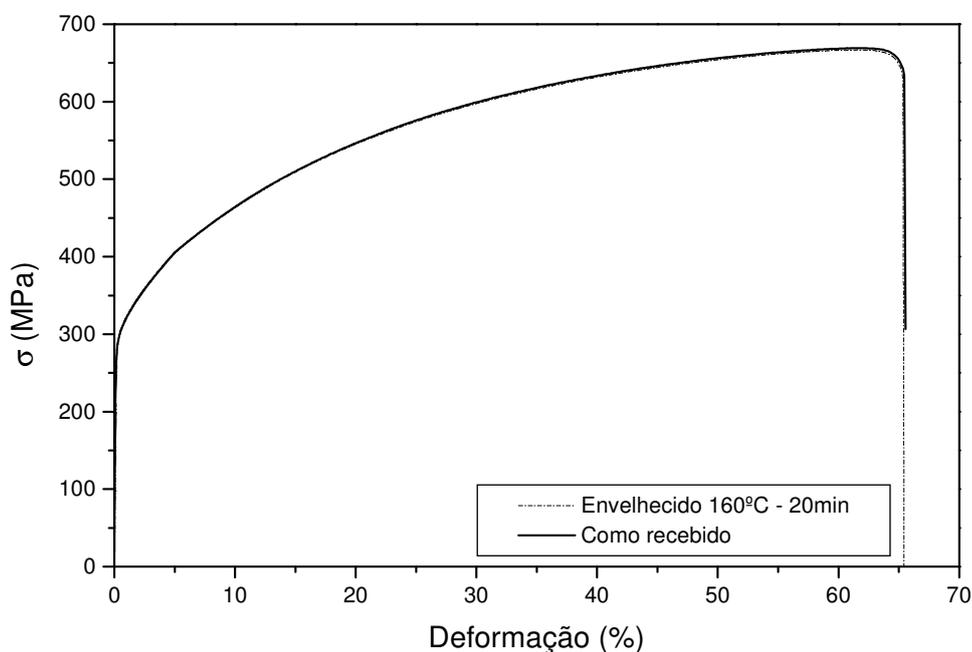


Figura 5.3 - Efeito do envelhecimento a 160°C e 20 minutos nas propriedades mecânicas do aço AISI 304.

5.3. Variação das Propriedades Mecânicas com o Tempo e a Temperatura de Envelhecimento

A Figura 5.4 mostra as curvas obtidas por ensaio de tração do aço estudado após pré-deformação de 25% a -5°C e envelhecimento em tempo e temperatura altos, 160°C - 20min, e tempo e temperatura baixos, 80°C - 2min. Comparando as duas curvas relativas às amostras pré-deformada e pré-deformada e envelhecida a 80°C por 2min

com a curva relativa à amostra pré-deformada e envelhecida a 160°C por 20min observa-se, para as condições mais severas de envelhecimento, um aumento no limite de escoamento, no limite de resistência e um decréscimo nos alongamentos uniforme e total. Nota-se também nesta figura para a amostra envelhecida a 160°C por 20 minutos a presença de um extenso patamar de escoamento, da ordem de 5%. A presença patamar de escoamento, do aumento no limite de escoamento e no limite de resistência são indicativos de envelhecimento após deformação (Hall, 1970).

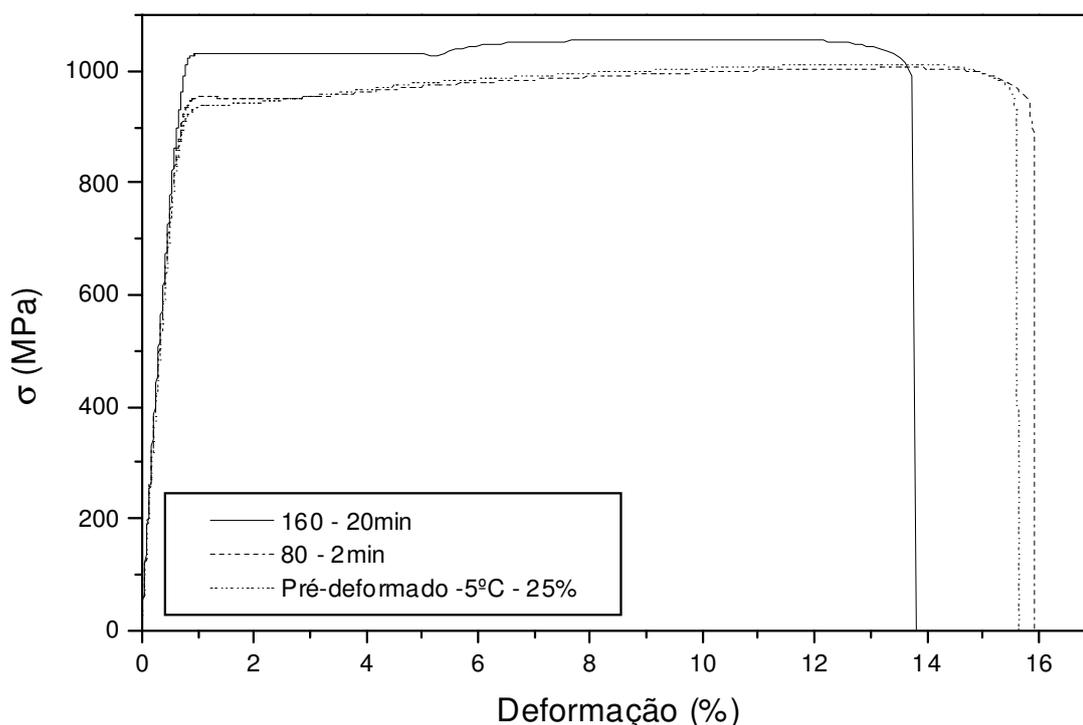


Figura 5.4 - Efeito do envelhecimento a 160°C - 20min e 80°C - 2min nas propriedades mecânicas do aço AISI 304, pré-deformado em tração de 25% a -5°C.

As Figuras 5.5 e 5.6 mostram as curvas da variação da tensão obtidas para o aço tratado entre 80 e 160°C. Os pontos das curvas foram determinados a partir da média de três ensaios e o erro relativo máximo nas tensões foi de 7%. Observa-se nestas figuras que há um aumento contínuo da tensão em função do tempo e temperatura de envelhecimento. O valor de saturação destas propriedades acontece em torno de 20 minutos, a 160°C para σ_e e $\sigma_{8.0\%}$ e 15 minutos para σ_R , nesta mesma temperatura.

Este valor de saturação é igual a 1023MPa no caso de σ_e , para $\sigma_{8,0\%}$ este valor atinge 1046MPa.

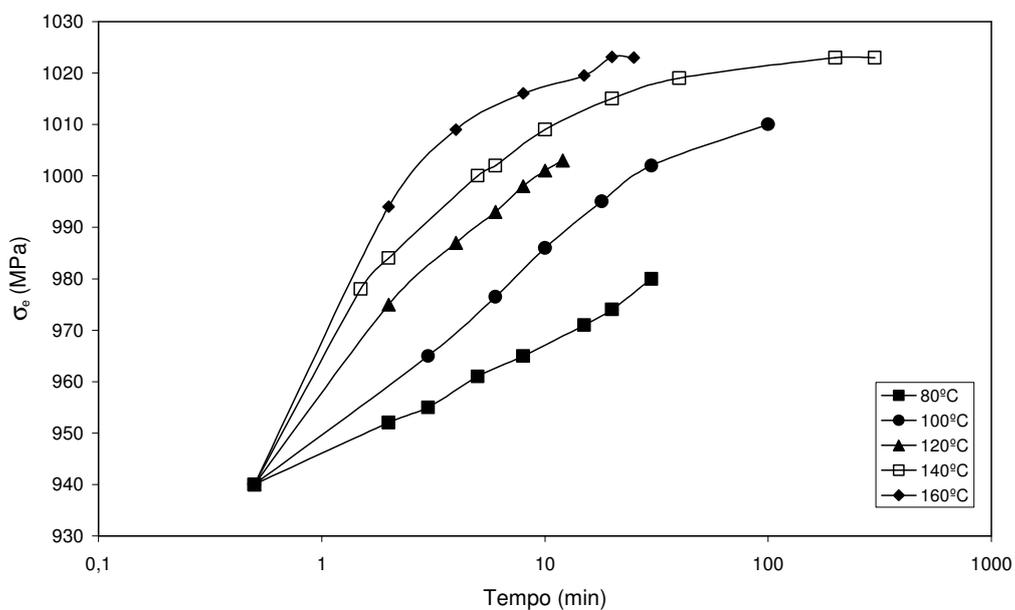


Figura 5.5 - Variação do limite de escoamento, σ_e , com o tempo de envelhecimento, no aço AISI 304 pré-deformado de 25% a -5°C em tração e envelhecido nas condições indicadas.

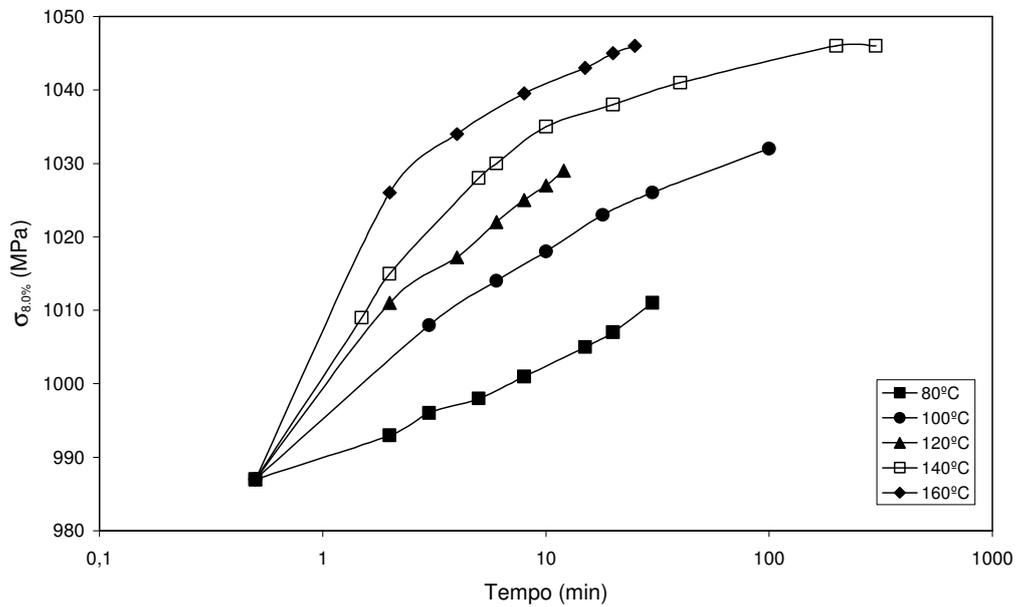


Figura 5.6 - Variação da tensão de fluxo a 8.0% de deformação, $\sigma_{8.0\%}$, com o tempo de envelhecimento, no aço AISI 304 pré-deformado de 25% a -5°C em tração e envelhecido nas condições indicadas.

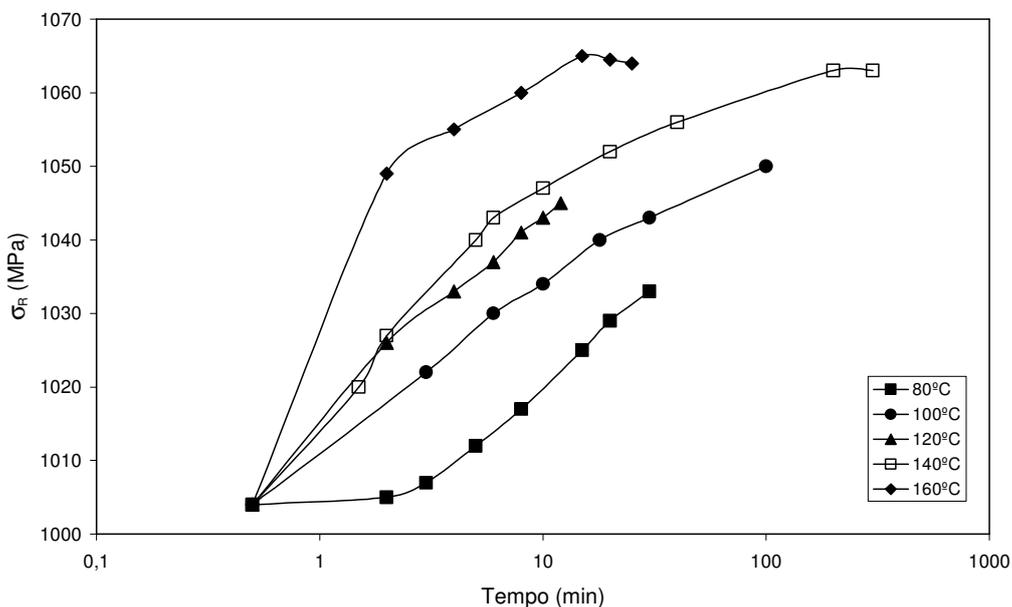


Figura 5.7 - Variação do limite de resistência, σ_R , com o tempo de envelhecimento, no aço AISI 304 pré-deformado de 25% a -5°C em tração e envelhecido nas condições indicadas.

A variação do limite de resistência com o tempo de envelhecimento, mostrada na Figura 5.7, apresenta queda desta propriedade após o valor de saturação, 1062MPa, sugerindo superenvelhecimento a partir de 15 minutos a 160°C .

Nas Figuras 5.8 e 5.9 são apresentadas, respectivamente, as curvas de variação das propriedades de ductilidade, deformação uniforme e deformação total até a fratura, com as temperaturas de envelhecimento para 5 e 20 minutos de envelhecimento, respectivamente. Os valores de e_u e e_T correspondem a uma média de três ensaios e o erro relativo máximo em e_u foi de 13% e em e_T foi de 15%. Nestas figuras, são observadas duas formas distintas de variação da deformação com a temperatura de envelhecimento. Na Figura 5.8, a deformação em função da temperatura, nos estágios iniciais de envelhecimento, parte de um valor máximo de aproximadamente 19% e 16,5% para a deformação total e uniforme, respectivamente, e decresce. O mesmo tipo de comportamento é observado para a Figura 5.9, na qual a deformação parte de um valor inicial máximo, de 15% e 13%, para e_T e e_u , respectivamente, para 20 minutos de envelhecimento, e atinge um valor mínimo, de 11% e 13%, para e_T e e_u ,

respectivamente. A forma das curvas observadas nas Figuras 5.8 e 5.9 sugere que no estágio inicial de envelhecimento (5 minutos), as propriedades de ductilidade apresentam um intervalo de saturação entre 100 e 140°C e que, para maiores tempos de tratamento, este comportamento não é mais observado, apresentando um decréscimo contínuo do alongamento total e do alongamento uniforme para maiores tempos de tratamento.

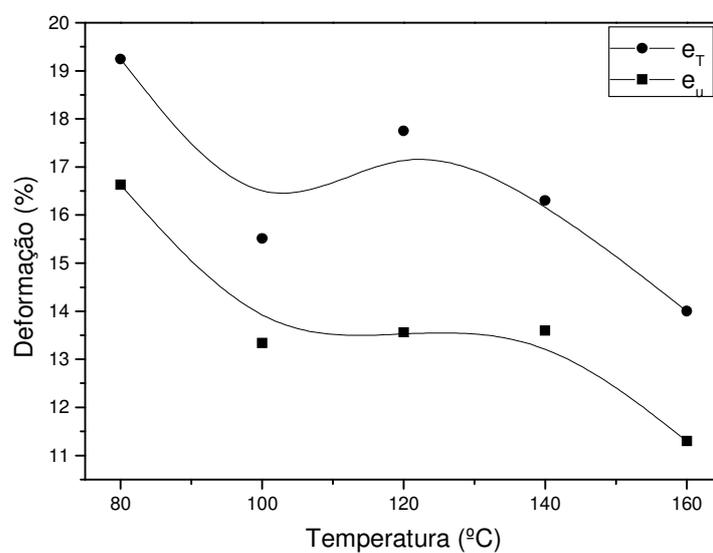


Figura 5.8 - Variação do alongamento total, e_T , e do alongamento uniforme, e_u , com a temperatura de envelhecimento, no aço AISI 304 pré-deformado de 25% a -5°C em tração para um tempo de envelhecimento de 5 minutos.

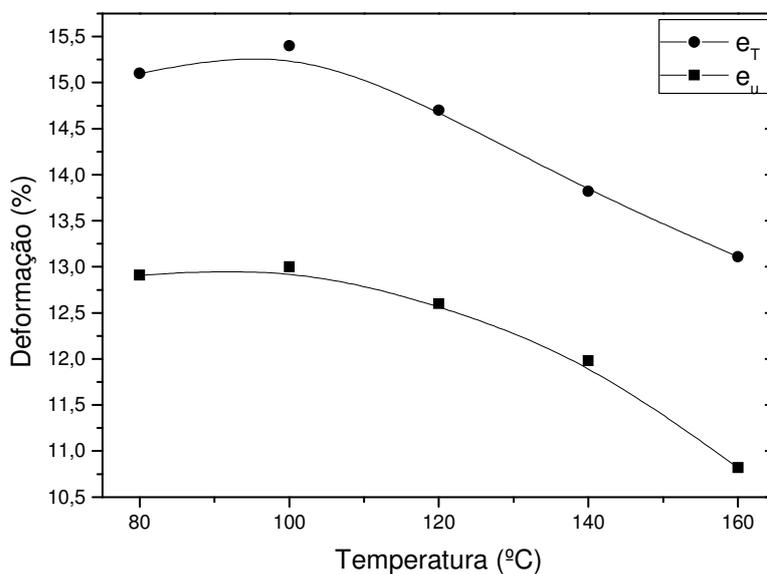


Figura 5.9 - Variação do alongamento total, e_T , e do alongamento uniforme, e_u , com a temperatura de envelhecimento, no aço AISI 304 pré-deformado de 25% a -5°C em tração para um tempo de envelhecimento de 20 minutos.

Para efeito comparativo, as Figuras 5.10 e 5.11 ilustram a evolução dos efeitos de envelhecimento nas propriedades mecânicas de resistência, σ_e , $\sigma_{8,0\%}$ e σ_R para 5 e 20 minutos de tratamento, respectivamente. Como era de se esperar, ao contrário da variação do alongamento total e do alongamento uniforme observados nas Figuras 5.8 e 5.9, as propriedades mecânicas de resistência aumentam com a temperatura de envelhecimento. Estes resultados são interessantes à medida que mostram a necessidade de se controlar a temperatura gerada no atrito metal-prensa nas operações de conformação do aço inoxidável austenítico metaestável.

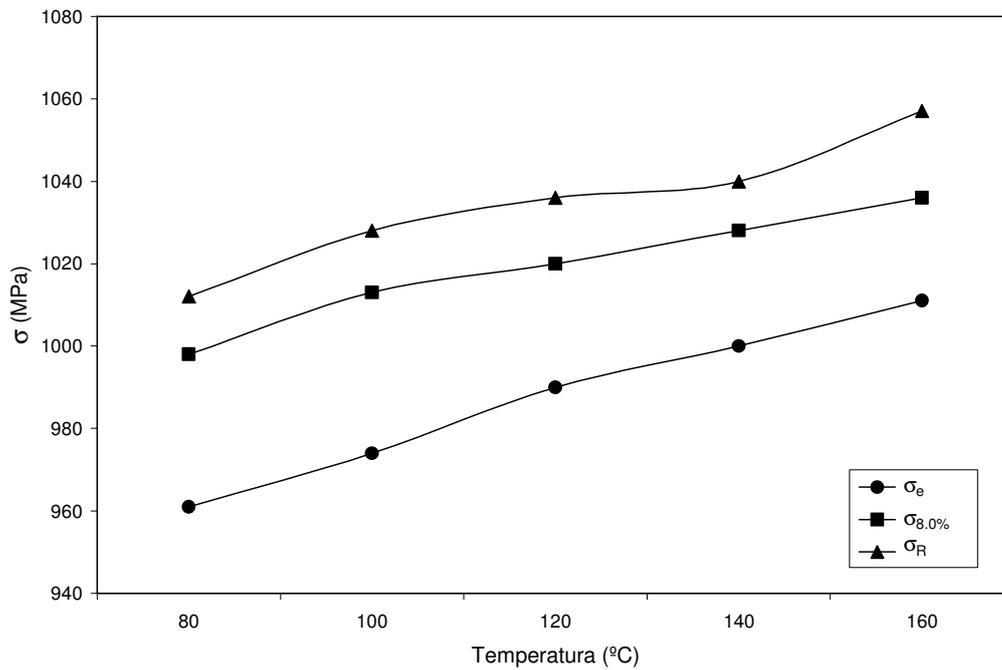


Figura 5.10 - Variação das propriedades mecânicas de resistência, σ_e , $\sigma_{8.0\%}$ e σ_R , com a temperatura de envelhecimento, no aço AISI 304 pré-deformado de 25% a -5°C em tração para um tempo de envelhecimento de 5 minutos.

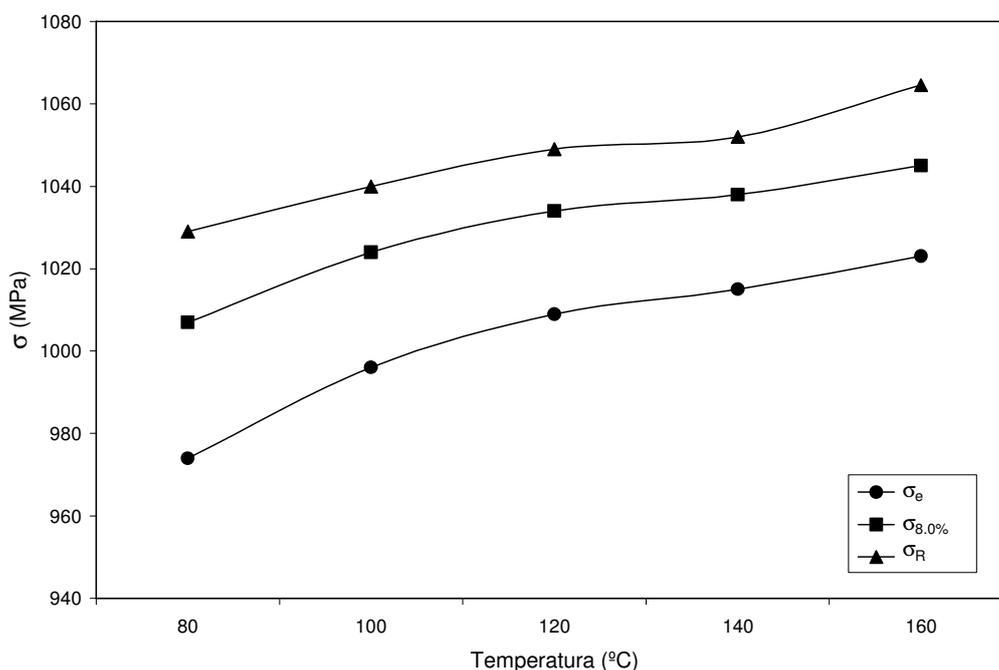


Figura 5.11 - Variação das propriedades mecânicas de resistência, σ_e , $\sigma_{8.0\%}$ e σ_R , com a temperatura de envelhecimento, no aço AISI 304 pré-deformado de 25% a -5°C em tração para um tempo de envelhecimento de 20 minutos.

Segundo a literatura, em aços austeníticos metaestáveis o aumento nas tensões com o tempo e a temperatura de envelhecimento na faixa de temperaturas e intervalo de tempos considerados está associado ao envelhecimento após deformação na martensita (Rathbun *et al.*, 2000, Talonen *et al.*, 2004). O aparecimento do patamar de escoamento observado após os tratamentos de envelhecimento também sugere que o aumento na resistência e a queda na ductilidade com o tempo e a temperatura de envelhecimento são decorrentes do ancoramento de deslocamentos na martensita por átomos de carbono e nitrogênio em solução sólida.

5.4. Determinação da Cinética de Envelhecimento e Mecanismos Envolvidos

Os resultados apresentados na Seção 5.3 serão agora utilizados para a determinação dos parâmetros cinéticos que descrevem a variação das propriedades mecânicas, visando identificar os mecanismos atômicos responsáveis pelo envelhecimento em aços inoxidáveis contendo martensita induzida por deformação. A literatura (Leslie, 1982, Castro, 1998) relata que a equação 3.8, apresentada no item 3.3.2, pode ser empregada nesta análise. O cálculo da fração envelhecida em termos da variação das propriedades mecânicas deste material foi realizado levando-se em consideração a variação do limite de escoamento inferior, σ_e , e da tensão de fluxo a 8.0% de deformação, $\sigma_{8.0\%}$, uma vez que estas propriedades apresentaram o mesmo efeito na cinética de envelhecimento. O cálculo da fração envelhecida em termos da variação do limite de escoamento é feito através da relação apresentada na equação 3.10, item 3.3.2.

O valor de σ_0 utilizado foi o valor do limite de escoamento do material pré-deformado e não envelhecido, 940MPa, Tabela V.1 e o valor de σ_∞ foi o valor máximo obtido para σ_e (valor de saturação do material envelhecido) igual a 1023MPa, conforme a Figura 5.5.

Na análise utilizando-se $\sigma_{8.0\%}$ o valor de σ_0 foi de 987MPa, correspondente ao material pré-deformado e o valor de σ_∞ foi de 1046MPa, conforme a Figura 5.6, que é o valor máximo obtido para este parâmetro.

Calculando-se os valores de y através da equação 3.10, determinam-se os parâmetros que caracterizam a cinética de envelhecimento, que são o expoente do tempo, n , e a constante da taxa de reação, K , através da linearização da equação 3.8, item 3.3.2:

$$\ln \ln \left[\frac{1}{(1-y)} \right] = n \ln K + n \ln t \quad 5.1$$

Assim, o expoente do tempo, n , é dado pela inclinação das retas $\ln \ln \left[\frac{1}{(1-y)} \right]$ versus $\ln t$. O valor de $\ln K$ é dado pelo intersepto destas retas dividido por n .

As Figuras 5.12 e 5.13 mostram a linearização da fração envelhecida referente ao aço estudado, para σ_e e para $\sigma_{8,0\%}$, respectivamente. Os valores do expoente do tempo, n e da constante de velocidade de reação, K , juntamente com os respectivos coeficientes de correlação, r , são apresentados nas Tabelas V.2 e V.3, para σ_e e para $\sigma_{8,0\%}$, respectivamente.

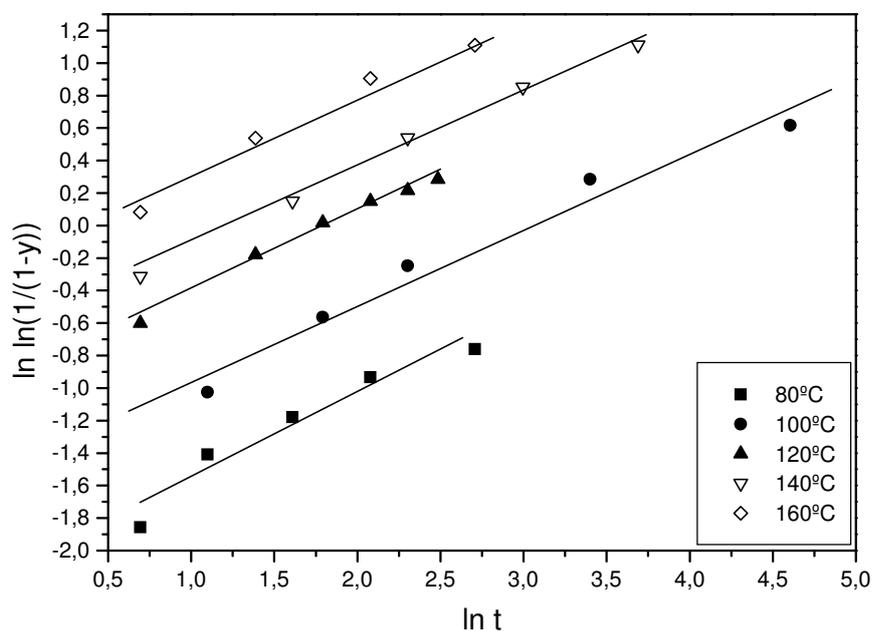


Figura 5.12 - Linearização da fração envelhecida, y , com o tempo de envelhecimento (y determinado através da variação de σ_e com o tempo).

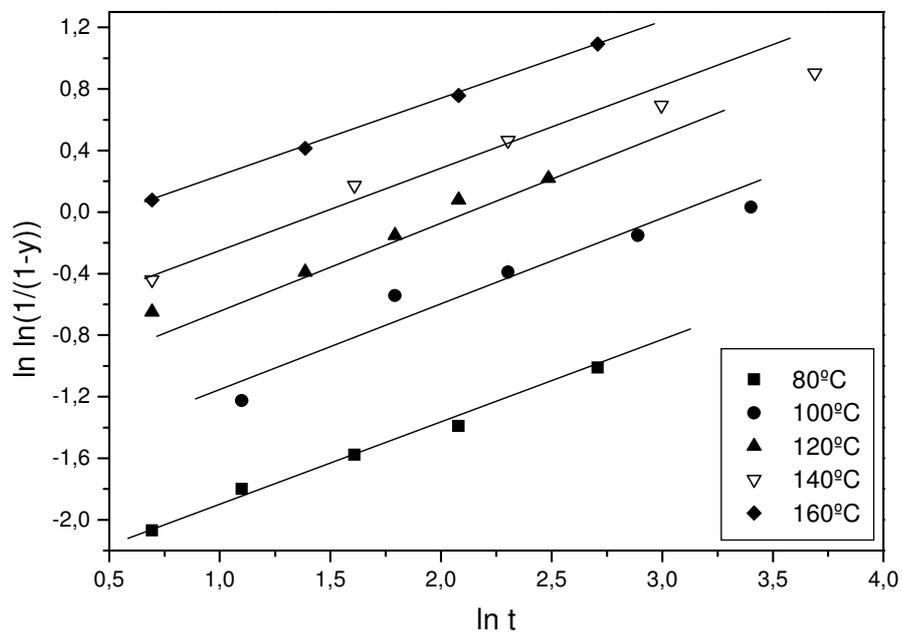


Figura 5.13 - Linearização da fração envelhecida, y , com o tempo de envelhecimento (y determinado através da variação de $\sigma_{8,0\%}$ com o tempo).

Tabela V.2 - Valores do expoente do tempo, n , e da taxa de reação, K , e respectivos coeficientes de correlação, r , determinados através da variação de σ_e com o tempo.

T(°C)	n	K(min ⁻¹)	r
80	0,52	0,0187	0,97
100	0,47	0,0478	0,99
120	0,49	0,1606	0,99
140	0,50	0,2595	0,99
160	0,51	0,6486	0,99

Tabela V.3 - Valores do expoente do tempo, n , e da taxa de reação, K , e respectivos coeficientes de correlação, r , determinados através da variação de $\sigma_{8.0\%}$ com o tempo.

T(°C)	n	K(min ⁻¹)	r
80	0,50	0,0086	0,99
100	0,52	0,0426	0,97
120	0,51	0,1300	0,99
140	0,50	0,2012	0,98
160	0,50	0,5773	0,99

Examinando-se os valores das Tabelas V.2 e V.3, observa-se que o expoente do tempo, n , é em média, igual a $\frac{1}{2}$, independentemente do parâmetro usado para a análise, σ_e ou $\sigma_{8.0\%}$. Os coeficientes de correlação são superiores a 0,97 para todas as temperaturas e para os dois parâmetros utilizados indicando que a equação 3.8 representa corretamente a variação da fração transformada com o tempo.

Segundo a literatura (Burke, 1965) a equação 3.8 descreve a variação da fração transformada com o tempo para transformações que ocorrem por nucleação e crescimento, como por exemplo a precipitação, bem como a cinética de envelhecimento após deformação (Leslie, 1982). Conforme discutido anteriormente, as variações nas propriedades mecânicas com o tempo e a temperatura de envelhecimento são sugestivos de envelhecimento após deformação. No entanto, os autores que estudaram a cinética de envelhecimento após deformação na martensita em aços inoxidáveis austeníticos metaestáveis encontraram valores de n diferentes do previsto para este processo (Talonen *et al.*, 2004). Neste trabalho o valor obtido para o expoente n variava com a pré-deformação, de acordo com a Tabela III.1 e portanto com a fração volumétrica de martensita. Somente para uma pré-deformação de 5% e para as temperaturas de 110°C e 140°C os autores encontraram um valor de $n=0,63$, próximo do valor previsto para a cinética de formação de intersticiais nas deslocções na ferrita, $2/3$, conforme equações 3.3 e 3.6 (Leslie, 1982).

Conforme mencionado no item 3.4, Rathbun *et al.* (2000) também estudaram o envelhecimento após deformação em um aço austenítico metaestável, no entanto

estes autores não apresentaram a variação da fração transformada com o tempo e conseqüentemente não mencionaram o valor do expoente do tempo.

Uma equação da forma da equação 3.8 com o expoente do tempo igual a $\frac{1}{2}$ foi obtida por De *et al.* (2001) para precipitação do carboneto ϵ' em um aço *bake hardenable*. Waterschoot *et al.* (2003) também encontraram um valor de n igual a $\frac{1}{2}$ para a formação do carboneto ϵ' na martensita. Assim, levando em conta a forma da equação obtida para variação de y com t e o valor do expoente do tempo encontrado, seria razoável associar as variações das propriedades mecânicas com o tempo e a temperatura de envelhecimento do aço AISI 304 pré-deformado a -5°C à precipitação do carboneto ϵ' .

A variação de K com a temperatura, dada pela equação 3.9, permite calcular a energia de ativação, Q, através da linearização desta equação, pela inclinação da reta que expressa a variação de $\ln K$ com $1/T$, multiplicada pela constante universal dos gases, $R = 8,314 \text{ kJ/mol.K}$:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{Q}{RT} \quad 5.2$$

As Figuras 5.14 e 5.15 mostram a variação de $\ln K$ com o inverso da temperatura para os valores de K apresentados nas Tabelas V.2 e V.3, respectivamente, para as temperaturas de envelhecimento estudadas.

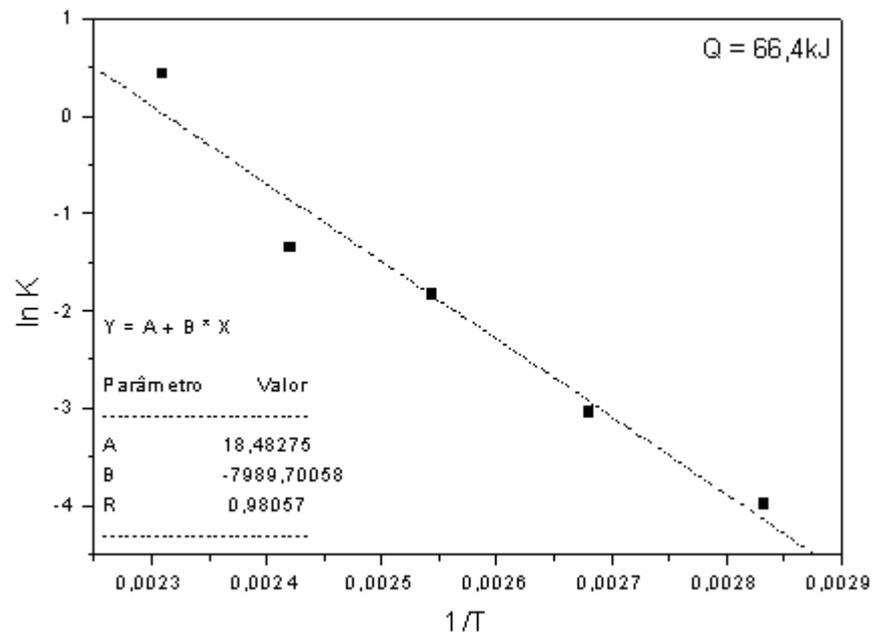


Figura 5.14 - Variação de $\ln K$ com o inverso da temperatura de envelhecimento, conforme equação 5.2, utilizando-se para a análise os valores de K da Tabela V. 2.

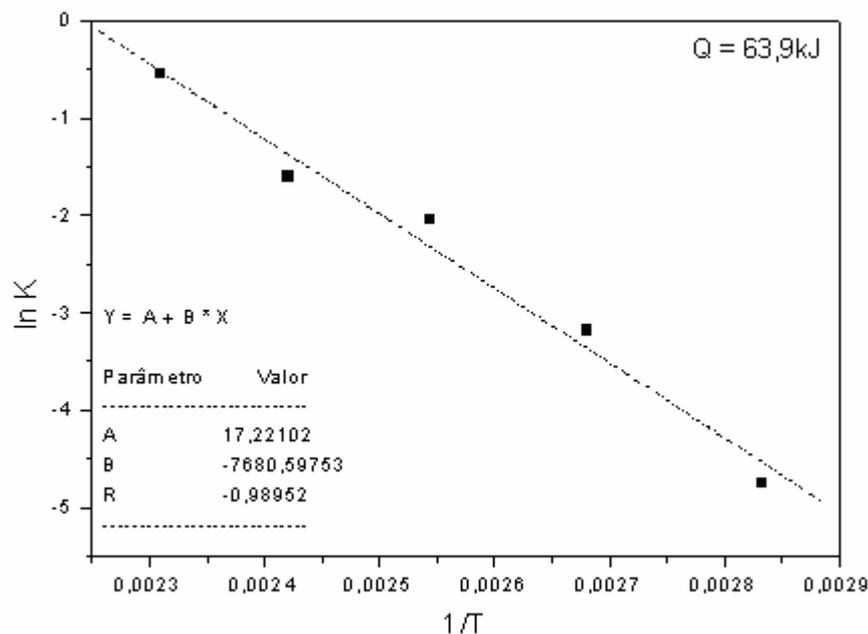


Figura 5.15 - Variação de $\ln K$ com o inverso da temperatura de envelhecimento, conforme equação 5.2, utilizando-se para a análise os valores de K da Tabela V. 3.

Utilizando o valor da inclinação da reta relativa à Figura 5.14 para o cálculo da energia de ativação encontra-se um valor de Q igual a 66,4kJ/mol. O valor de Q obtido através da inclinação da reta da Figura 5.15 foi de 63,9kJ/mol.

Em relação à energia de ativação para o envelhecimento em aços inoxidáveis austeníticos contendo martensita induzida por deformação, os resultados obtidos por alguns autores diferem consideravelmente. Rathbun *et al.* (2000) encontraram valores para a energia de ativação na faixa de 7 a 14kJ/mol ao estudar o envelhecimento após deformação na martensita e atribuíram este valor à redistribuição de curto alcance dos átomos de carbono para deslocações. Boratto e Gonzalez (1982) reportam valores de energia de ativação para envelhecimento dinâmico na martensita em torno de 7kJ/mol e também atribuíram o valor encontrado à redistribuição de curto alcance de átomos de carbono em torno das deslocações. Talonen *et al.* (2004), apresentam valores para energia de ativação bem maiores, em torno de 130kJ/mol.

Os resultados obtidos neste trabalho, no entanto, diferem bastante dos autores citados acima. A energia de ativação encontrada, 65kJ/mol, não pode ser atribuída ao ordenamento de curto alcance de átomos de carbono em torno das deslocações. Uma possível explicação para os valores encontrados, está de acordo com os trabalhos realizados por Abe e Suzuki (1980) e Doremus (1960). Os autores citados reportam valores de energia de ativação de 70 e 71kJ/mol, respectivamente, e relacionam estes valores à formação de carbonetos ϵ' . De *et al.* (2001) reportam valores de n na faixa de 0,42 – 0,48 e valores de energia de ativação em torno de 74kJ/mol para o envelhecimento de um aço bake hardenable em condições de tempo e temperaturas de envelhecimento nas quais o mecanismo responsável pelo aumento do limite e escoamento é a precipitação de carbonetos ϵ' e sugerem que o processo é essencialmente controlado pela difusão do carbono na matriz ferrítica.

O valor da energia de ativação obtido, 65kJ/mol, é bem próximo dos valores obtidos por Abe e Suzuki (1980) e Doremus (1960) e o conjunto de valores do expoente do tempo e da energia de ativação são também compatíveis com os resultados de De *et al.* (2001) para a precipitação do carboneto ϵ' na ferrita, o que é mais um indicativo de que o processo responsável pela variação das propriedades com o envelhecimento no aço AISI 304 pré-deformado está associado à precipitação do carboneto ϵ' na martensita.

Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho são suporte às seguintes conclusões sobre o envelhecimento na martensita no aço inoxidável AISI 304 pré-deformados em tração:

- Conforme esperado, as propriedades mecânicas de resistência aumentam com a temperatura de envelhecimento. O aumento observado nestas propriedades atinge um máximo valor com o tempo e temperatura de envelhecimentos extremos, sendo igual a 83MPa para o limite de escoamento e 106MPa para o limite de resistência.
- A ductilidade decresce com o aumento do tempo e temperatura de envelhecimento, atingindo um valor mínimo de aproximadamente 12%, em média. Estes resultados são importantes à medida que mostram a necessidade de se controlar a temperatura gerada no atrito metal-prensa nas operações de conformação do aço inoxidável austenítico metaestável.
- A variação da fração envelhecida com o tempo é descrita pela equação de Harper com o expoente do tempo igual a $\frac{1}{2}$. e uma energia de ativação igual a 65kJ/mol.
- Os valores do expoente do tempo e da energia de ativação encontrados sugerem que o mecanismo de envelhecimento na martensita induzida por deformação no aço AISI 304 é a precipitação do carboneto ϵ' .

Referências Bibliográficas

ABE, H., SUZUKI, Thermolectric Power versus Electrical Conductivity Plot for Quench-Ageing of Low Carbon Aluminium-killed Steel. *T. Trans. ISIJ*. v. 20, p. 691-695, 1980.

ALMEIDA, L. H., EMYDGIO, P. R. O., LE MAY, I. Activation energy calculation and dynamic strain aging in austenitic stainless steel. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.31, n.5, p.505-510, set. 1994.

ALMEIDA, L. H., LE MAY, I., EMYDGIO, P. R. O. Mechanistic modeling in austenitic stainless steel. *Materials Characterization*, v.41, n.4, p.137-150, oct. 1998.

BAIRD, J. D. *Iron and Steel*, v.36, p. 368-374.

BORATTO, F. J. M., GONZALEZ, B. M. Envelhecimento dinâmico na martensita induzida por deformação. In: SEMINÁRIO DO COMFIT-ABM, 1982, São Paulo. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1982. p.19-24.

BOWEN, D. K., CAPUS, J. M., SILVERSTONE, C. E. Plastic flow of martensite. *Phil. Mag*, v.15, p.1041-1055, 1967.

BUONO, V. T. L. ; ANDRADE, M. S. ; GONZALEZ, B. M. . Kinetics of strain aging in drawn pearlitic steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.29A, n. 5, p.1415-1423, 1998.

BURKE, J. *The kinetics of phase transformation in Metals*, Pergamon Press, London, 1965, 176p.

COTTRELL, A. H., BILBY, B. A. *Proc. Phys. Soc*, v. A64, p. 49-62, 1949.

CASTRO, C. S. B. *Efeito da adição de cobre nas propriedades mecânicas de aços inoxidáveis austeníticos*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2003. 182p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

CASTRO, C. S. B. *Envelhecimento Após Deformação em Fio Máquina de Aço Perlítico*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1998. 80p. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

CHO, S-H., YOO, Y-C., JONAS, J. J. Static and dynamic strain aging in austenitic stainless steel at elevated temperatures. *Journal of Materials Science Letters*, v.19, n.22, p. 2019-2022, nov. 2000.

CHOI, J-Y., JIN, W. Strain Induced martensite formation and its effect on strain hardening behaviour in the cold drawn 304 austenitic stainless steels. *Scripta Materialia*, v.36, n.1, p.99-104, jan.1997.

CINA, B. A transitional hcp phase in the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation in certain Fe-base alloys. *Acta Metallurgica*, v.6, n.12, p.748-762, 1958.

CINA, B. Effect of cold work on the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation in some Fe-Ni-Cr alloys. *Journal of the Iron and Steel Institute*, v.177, n.8, p.406-422, aug. 1954.

DE, A. K., VANDEPUTTE. S., DE COOMAN, B. C. Static Strain Aging Behavior of Ultra Low Carbon Bake Hardening Steel. *Scripta Materialia*, v. 41, n. 8, p. 831-837, jul. 1999.

DE, A. K., VANDEPUTTE. S., DE COOMAN, B. C. Kinetics of Low Temperature Precipitation in a ULC – Bake Hardening Steel. *Scripta Materialia*, v. 44, p. 695-700, 2001.

DOREMUS, R. H. *Trans. Met. Soc. AIME* 218 – 596. 1960.

DIETER, G. E. *Mechanical Metallurgy*. 3.ed. McGraw-Hill, 1986. 751p.

FAHR, D. Stress and Strain-Induced Formation of Martensite and Its effects on strength and ductility of metastable austenitic stainless steels. *Metallurgical Transactions*, v.2, p.1883-1891, jul.1971.

FANG, X. F., DAHL, W. Strain hardening and transformation mechanism of deformation-induced martensite transformation in metastable austenitic stainless steels. *Materials Science And Engineering A*, v.141, p.189-198, 1991.

GONZALEZ, B. M., BUONO, V. T. L., CASTRO, C. S. B., ANDRADE, M. S., VILELA, J. M. C., MORAES, J. M. D., MANTEL, M. J. The influence of copper addition on the formability of AISI 304 stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, v.343, p.51-56, 2003.

GRIFFITHS, A. J., WRIGHT, J. C. Mechanical properties of austenitic and metastable stainless steel sheet and their relationships with pressforming behaviour. In: STAINLESS STEELS, p.52-67, 1968.

GUNTNER, C. J., REED, R. P. The effect of experimental variables including the martensitic transformation on the low-temperature mechanical properties of austenitic stainless steels. *Transactions of the ASM*, v. 55, p.399-419, 1962.

HARPER, S. Precipitation of Carbon and Nitrogen in Cold Worked Alpha Iron. *Phys. Rev.* n. 83, p. 709-712, 1951.

HONEYCOMBE, R. W. K., BADESHIA H. K. D. H. Steels – Microstructure and properties. London: Edward Arnold Publishers Ltd, 1995. 324p.

KANNI RAJ, A., PADMANABHAN, K. A. Formability of metastable austenitic stainless steel sheets: I Experimental. *Trans. Indian Inst. Metals*, v.51, n.4, p. 201-215, aug.1998.

LACOMBE, P., BAROUX, B., BERANGER, G. *Stainless Steels*. Paris: Les Editions de Physique Les Ulis, 1993. 973p.

LEBEDEV, A. A., KOSARCHUK, V. V. Influence of phase transformations on the mechanical properties of austenitic stainless steels. *Journal of Plasticity*, v.16, n.7-8, p.749-767, 2000.

LESLIE, W. C. *The physical metallurgy of steels*. International student edition. New York: McGraw-Hill, 1982, 396p.

LLEWELLYN, D. T. Work hardening effects in austenitic stainless steels. *Materials Science and Technology*, v.13, p.389-400, may 1997.

LUDWIGSON, D. C., BERGER, J. A. Plastic behaviour of metastable austenitic stainless steels. *Journal of the Iron and Steel Institute*, v. 207, p.63-69, jan.1969.

MANGONON JR., THOMAS, P. L. G. The martensite phases in 304 stainless steel. *Metallurgical Transactions*, v.1, n.6, p.1577-1587, 1970.

MANTILLA, E. R. *Envelhecimento na martensita induzida por deformação em um aço inoxidável AISI 304*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2004. 18p. (Trabalho final de curso, Engenharia Metalúrgica e de Materiais).

MOGUTNOV, B. M., POLONOV, V. M. *Phys. Met. Metall.*, v. 27, n. 125, 1969.

MUKHOPADHYAY, C. K., JAYAKUMAR, T., KASIVISWANATHAN, K. V. Study of ageing-induced α' -martensite formation in cold-worked AISI type 304 stainless steel using an acoustic emission technique. *Journal of Materials Science*, v.30, n.18, p.4556-4560, sep.1995.

MURATA, Y., OHASHI, S., UEMATSU, Y. Recent Trends in the Production and Use of High Strength Stainless Steels. *ISIJ International*, v. 33, n. 7, p. 711-720, mar. 1993.

NOHARA, K., ONO, Y., OHASHI, N. Composition and grain size dependencies of strain-induced martensitic transformation in metastable austenitic stainless steels. *ISIJ International*, v.17, p.306-312, 1977.

OHKUBO, N., MIYAKUSU, K., UEMATSU, Y., KIMURA, H. Effect of alloying elements on the mechanical properties of the stable austenitic stainless steel. *ISIJ International*, v.34, n.9, p.764-772, 1994.

OLSON, G. B., COHEN, M. Kinetics of strain-induced martensitic nucleation. *Metallurgical Transactions A*, v.6, p.791-795, 1975.

OTSUKA, K., WAYMAN, C. M. *Shape Memory Materials*. 1.ed. United Kingdom: Cambridge University Press, 1998. 284p.

PADILHA, A. F., GUEDES, L. C. *Aços inoxidáveis austeníticos – Microestrutura e Propriedades*. 1.ed. São Paulo: Hemus, 1994, 170p.

PICKERING, F. B. Physical metallurgy of stainless steel. *International Metals Reviews*, rev. 211, p. 227-268, dec.1976.

PICKERING, R. B. Physical metallurgical development of stainless steels. In: STAINLESS STEELS'94, 1984, Göteborg, *Proceedings...*1984. p.2-28.

RATHBUN, R. W., MATLOCK, D. K., SPEER, J. G. Strain aging behaviour of austenitic stainless steels containing strain-induced martensite. *Scripta Materialia*, v.42, p.887-891, jan.2000.

RAWERS, J., GRUJICIC, M. Effects of metal composition and temperature on the yield strength of nitrogen strengthened stainless steels. *Materials Science and Engineering A*, v.207, p.188-194, aug.1995.

REED-HILL, R. E., ABBASCHIAN, R. *Physical Metallurgy Principles*. 3.ed. Boston: PWS-KENT Publishing Company, 1992, 926p.

RINTAMAA, R., SULONEN, M., In: BIENNAL CONGRESS INTERNATIONAL DEEP DRAWING RESEARCH GROUP, 12, 1982. *Proceedings...* Associazione Italiana de Metallurgia, p.119-125, 1982.

ROBERTS, C. S., AVERBACH, B. L., COHEN, M. The Mechanism and Kinetics of the First Stage of Tempering. *Trans. ASM*, v. 45, p. 576-586, 1953.

ROSINGER, H. E. *Met. Sc.i*, n. 9, v. 1, 1975.

SHEWMON, P. G. *Transformations in metals*. 1.ed. New York: McGraw-Hill, 1969, 394p.

SPENCER, K., EMBURY, J. D., CONLON, K. T., VÉRON, M., BRÉCHET, Y. Strengthening via the formation of strain-induced martensite in stainless steels. *Materials Science and Engineering A*, v. A387-389, p.873-881, jul.2004.

STAIGER, M. P., BROWNRIGG, A., HODGSON, P. D., DAVIES, C. H. J. Multistage strain aging of low-carbon steels. *Materials Science and Engineering A*, v. 364, p.35-47, 2004.

STEWART, G. R., JONAS, J. J. Static and Dynamic strain aging at high temperatures in 304 stainless steel. *ISIJ International*, v. 44, p. 1263-1272, ap.2004.

TALONEN, J., NENONEN, P., HÄNNINEN, H. Static Strain ageing of cold-worked austenitic stainless steel. In: HIGH NITROGEN STEELS - INTERNATIONAL CONFERENCE, 2004, Ostend. *Proceedings...* Ostend: Grips Media, p.113-122, 2004.

TALYAN, V., WAGONER, R. H., LEE, J. K. Formability of stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.29, p.2161-2172, aug.1998.

WATERSCHOOT, T., DE, A. K., VANDEPUTTE, S., DE COOMAN, B. C. Static Strain Aging Phenomena in Cold-Rolled Dual-Phase Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 34A, p. 781-791, march 2003.