

# ENVELHECIMENTO NA MARTENSITA INDUZIDA POR DEFORMAÇÃO NO AÇO INOXIDÁVEL AISI 304<sup>1</sup>

Luciana Spíndola Sales<sup>2</sup>  
Cynthia Serra Batista Castro<sup>3</sup>  
Berenice Mendonça Gonzalez<sup>4</sup>

## Resumo

Em aços inoxidáveis metaestáveis, como o aço AISI 304, a transformação da austenita em martensita induzida por deformação aumenta a aptidão à estampagem 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 e deformação durante a operação de estampagem pode levar ao envelhecimento por deformação da martensita, o que prejudica o desempenho do material na prensa. Neste trabalho, o envelhecimento após deformação na martensita no aço inoxidável austenítico pré-deformado em tração de 25% a -5°C foi estudado com o objetivo de se determinar a lei cinética e os mecanismos relacionados a este fenômeno. 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. Encontrou-se um valor igual a  $\frac{1}{2}$  para o expoente do tempo na equação que descreve a lei cinética do envelhecimento. Este valor foi associado à formação de precipitado  $\epsilon$ . O valor da energia de ativação determinado, igual a 65kJ/mol, foi relacionado à energia de ativação para difusão do carbono na martensita  $\alpha'$ .

**Palavras-chave:** Martensita induzida por deformação; Envelhecimento após deformação; Carboneto  $\epsilon$ .

## Abstract

Strain induced transformation of austenite to martensite improves the deep drawing capability of metastable stainless steels by increasing their work hardening during severe deformation and, therefore, their uniform deformation before necking. However, the combined influence of heating and strain during deep drawing can cause strain ageing of martensite, and hinder the material performance in the press. This paper studies the strain ageing of martensite in an austenitic stainless steel pre-deformed by 25% at -5°C to determine its kinetics and mechanisms. Ageing treatments were performed from 80 to 160°C during 1 to 400 minutes. A time exponent of  $\frac{1}{2}$  was found for the equation that describes the kinetics of the process. This value was associated to the formation of  $\epsilon$  precipitates. The value of the activation energy (65kJ/mol) was related to the diffusion of carbon in  $\alpha'$  martensite.

**Key words:** Strain induced martensite; Strain ageing;  $\epsilon$  carbide.

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Aluno Mestrado – Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas – UFMG.

<sup>3</sup> Bolsista Recém Doutor – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFMG.

<sup>4</sup> Professor – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFMG.

## INTRODUÇÃO

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<sup>(1-7)</sup> 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. 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.<sup>(8)</sup>

O número de trabalhos considerando o envelhecimento por deformação em aços inoxidáveis contendo martensita é pequeno. Boratto e Gonzalez<sup>(9)</sup> 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 observava o envelhecimento dinâmico na martensita a um mecanismo de ordenamento de curto alcance de átomos de carbono nas deslocções, 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.*<sup>(10)</sup>

Rathbun *et al.*<sup>(8)</sup> 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 deslocções.

Talonen *et al.*<sup>(11)</sup> mostraram que amostras pré-deformadas em tração, de 5, 15 e 25% apresentaram energias de ativação de 130, 134 e 113kJ/mol, respectivamente. Esses autores relatam 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.

Este trabalho envolve o estudo de um aço do tipo AISI 304, visando estabelecer a influência do envelhecimento após deformação na estampagem de aços inoxidáveis austeníticos contendo martensita induzida por deformação, através da determinação da cinética de envelhecimento e identificação dos mecanismos responsáveis pelo processo de envelhecimento na martensita neste aço.

## MATERIAIS E MÉTODOS

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 1.

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

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

Amostras deste aço foram pré-deformadas em tração em temperatura inferior a temperatura ambiente de forma a transformar parte da austenita em martensita induzida por deformação. Amostras retiradas na direção de laminação das chapas, com comprimento útil de 80mm, largura de 12,5mm e 0,6mm de espessura, conforme especificado na norma ASTM E8M-98 para ensaio de tração em corpos de prova planos, foram utilizadas para caracterização estrutural e mecânica. Nos ensaios mecânicos, a taxa de deformação foi de  $2,0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  e as propriedades mecânicas determinadas foram limite de escoamento,  $\sigma_e$ , limite de resistência,  $\sigma_R$ , alongamento uniforme,  $e_u$  e alongamento total,  $e_T$ .

Os corpos de prova foram pré-deformados de 25% a  $-5^\circ\text{C}$  em tração em uma máquina universal de ensaios marca Instron, modelo 5582, equipada com câmara para testes entre  $-30^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ , e pacotes de programas para aquisição e tratamento de dados (Instron, Series IX para Windows), cujos valores foram utilizados como base para o cálculo da variação das propriedades mecânicas com o tempo e temperatura de envelhecimento. Os tratamentos térmicos de envelhecimento foram realizados nas amostras pré-deformadas nas condições descritas anteriormente, 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 inferiores a 50 segundos. Os tempos de envelhecimentos foram contados a partir da equalização da temperatura. Foram consideradas temperaturas de envelhecimento entre  $80^\circ\text{C}$  e  $160^\circ\text{C}$  e tempos de envelhecimento entre 1,5 e 400 minutos. Após os tratamentos no banho de óleo de silicone, as amostras foram submetidas ao ensaio de tração até a ruptura do corpo de prova.

A fração volumétrica de martensita foi determinada em amostras pré-deformadas de 25% a  $-5^\circ\text{C}$  e envelhecidas por 60 minutos nas diferentes temperaturas com o objetivo de estabelecer o efeito do tratamento de envelhecimento na fração volumétrica de martensita. 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. Para eliminar a superfície afetada pelo corte, onde poderia haver martensita induzida por deformação, as amostras foram decapadas em uma solução contendo HCl, ácido acético, e  $\text{HNO}_3$ , que foi escolhida com base em vários testes preliminares realizados por Castro.<sup>(12)</sup>

As quantidades relativas de fases foram determinadas utilizando a difração de raios-X. Os valores correspondentes a cada difratograma são transferidos para um programa de ajuste de picos, onde determinam-se os valores das áreas integradas de cada pico e, sabendo-se a área integrada de cada um, tem-se a quantidade relativa de cada fase através de uma normalização da área sob os picos.

A determinação da susceptibilidade ao envelhecimento dos aços foi feita a partir das medidas das intensidades da variação do limite de escoamento, nas condições de tempo e temperatura de envelhecimento em que estas variações forem máximas.

A cinética de envelhecimento foi determinada através da equação de Harper<sup>(13)</sup> conforme as equações:

$$-\ln(1-w) = \left(\frac{t}{\tau}\right)^n = (kt)^n \quad \text{Equação 1}$$

onde:  $\tau$  e  $n$  são constantes do tempo,  $k$  é constante da velocidade e:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

Equação 2

Nesta equação  $k_0$  é uma constante,  $Q$  é a energia de ativação do processo,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta. Nas equações 1 e 2 os valores de  $n$  e  $Q$  dependem do mecanismo responsável pelo processo de envelhecimento.

$w$  = fração transformada. Como o aumento do limite de escoamento é causado pela segregação de átomos intersticiais para as deslocções, então:

$$w = \frac{\Delta\sigma_{(t)}}{\Delta\sigma_{m\acute{a}x.}}$$

Equação 3

onde  $\Delta\sigma_{(t)}$  é o aumento no limite de escoamento após o tempo  $t$  e temperatura  $T$  de envelhecimento e  $\Delta\sigma_{m\acute{a}x.}$  é o valor de saturação do limite de escoamento.

A partir dos aspectos fenomenológicos observados e dos valores obtidos para  $n$  e  $Q$  foi realizada uma tentativa de identificação dos mecanismos envolvidos no envelhecimento da martensita induzida por deformação no aço inoxidável austenítico AISI 304.

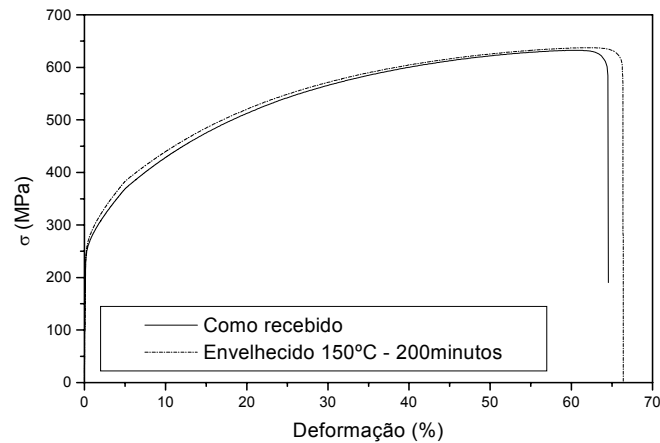
## RESULTADOS

As propriedades mecânicas do aço inoxidável austenítico, como recebido e pré-deformado em tração de 25% a  $-5^{\circ}\text{C}$ , estão apresentadas na Tabela 2, na qual pode-se observar uma grande variação nas propriedades mecânicas do aço após a formação de martensita induzida por deformação. As propriedades mecânicas foram avaliadas em termos do limite de escoamento,  $\sigma_e$ , limite de resistência,  $\sigma_R$ , alongamento uniforme,  $e_u$ , e alongamento total,  $e_T$ . Os resultados correspondem à média de três ensaios.

**Tabela 2.** Propriedades mecânicas do aço AISI 304 como recebido e pré-deformado.

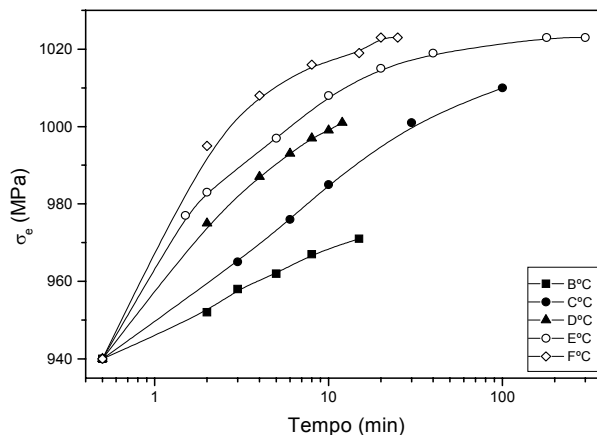
Aço AISI 304	$\sigma_e$ (MPa)	$\sigma_R$ (MPa)	$e_u$ (%)	$e_T$ (%)
Como recebido	$260 \pm 10$	$643 \pm 13$	$56,82 \pm 9,0$	$60,44 \pm 5,3$
Pré-deformado	$940 \pm 12$	$1004 \pm 26$	$13,04 \pm 1,5$	$15,52 \pm 2,3$

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  $150^{\circ}\text{C}$  durante 200 minutos. Como se pode observar na Figura 1, 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, estão associadas à martensita induzida por deformação.



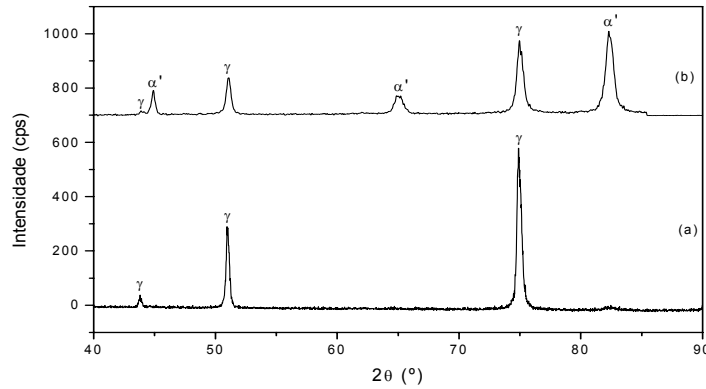
**Figura 1.** Efeito do envelhecimento a 150°C e 200 minutos nas propriedades mecânicas do aço AISI 304.

Os aumentos observados nas propriedades mecânicas para o aço estudado, variam com o tempo e a temperatura de envelhecimento, conforme se pode observar na Figura 2. As curvas de variação do limite de escoamento foram obtidas para o aço tratado entre 80 e 160°C. Os pontos da curva foram determinados a partir da média de três ensaios. Observa-se nesta figura que há um aumento contínuo do limite de escoamento em função do tempo e temperatura de envelhecimento. O valor de saturação desta propriedade acontece em torno de 20 minutos, a 160°C.



**Figura 2.** Variação do limite de escoamento,  $\sigma_e$ , com o tempo de envelhecimento, no aço AISI 304 pré-deformado de 25% a  $-5^\circ\text{C}$  em tração e envelhecido nas condições indicadas.

Os difratogramas de difração de raios X do aço AISI 304 são mostrados na Figura 3 (a) e (b). A Figura 3 (a) mostra o difratograma do aço como recebido, sendo a austenita, a única fase presente, como era de se esperar. A Figura 3 (b) mostra o difratograma da amostra pré-deformada de 25% a  $-5^\circ\text{C}$  em tração. Conforme pode-se observar neste difratograma, a intensidade dos picos da austenita diminuiu, quando comparada à Figura 3 (a), enquanto a intensidade dos picos da martensita  $\alpha'$  aumentou. Nesta Figura não se observa a presença da martensita  $\epsilon$ , o que está de acordo com os trabalhos de Cina<sup>(14,15)</sup> e Spencer *et al.*,<sup>(16)</sup> que relatam que a martensita  $\epsilon$  está presente somente em pequenas deformações e diminui para altos valores de deformação. Segundo os autores, a martensita  $\alpha'$  é nucleada a partir da martensita  $\epsilon$ .



**Figura 3.** Difratoograma de raios x do aço AISI 304 (a) como recebido e (b) Pré-deformado em tração de 25% a  $-5^{\circ}\text{C}$ .

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,  $\sigma_e$ . O cálculo da fração envelhecida em termos da variação do limite de escoamento no envelhecimento pode ser feito através da relação apresentada na equação 3, item onde:

$$y = w = \frac{\Delta\sigma_t}{\Delta\sigma_{m\acute{a}x.}} = \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_{m\acute{a}x.} - \sigma_0} \quad \text{Equação 4}$$

onde  $\sigma_t$  é o limite de escoamento, medido após o tratamento de envelhecimento por um tempo  $t$  a uma dada temperatura de envelhecimento,  $\sigma_0$  é o limite de escoamento da amostra pré-deformada e  $\sigma_{m\acute{a}x.}$  é o valor de saturação de  $\sigma_e$ .

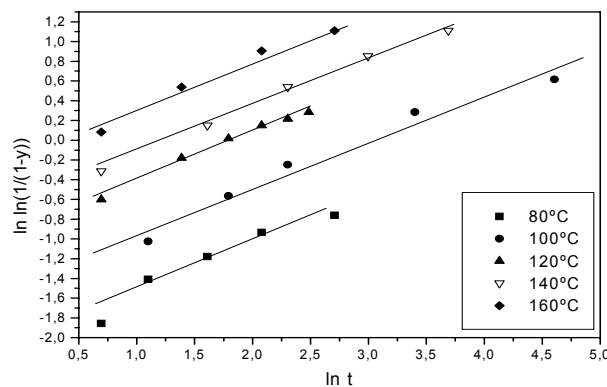
Calculando-se os valores de  $y$  através da equação 4, determinam-se os parâmetros que caracterizam a cinética de envelhecimento, que são o expoente do tempo,  $n$ , e a constante de velocidade da reação,  $k$ , através da linearização da equação 1:

$$\ln \ln \left[ \frac{1}{(1-y)} \right] = n \ln k + n \ln t \quad \text{Equação 5}$$

Assim, o expoente do tempo,  $n$ , é dado pela inclinação das curvas  $\ln \ln \left[ \frac{1}{(1-y)} \right]$

versus  $\ln t$ . O valor de  $\ln k$  é obtido a partir do intercepto da reta.

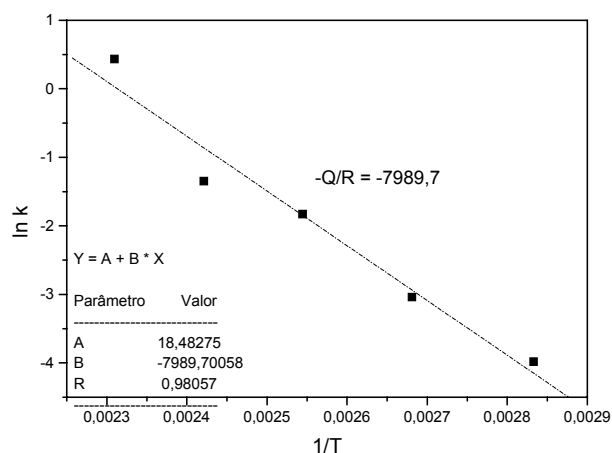
A Figura 4 mostra a linearização da fração envelhecida referente ao aço estudado, avaliando-se  $\sigma_e$ .



**Figura 4.** Linearização da fração envelhecida,  $y$ , com o tempo de envelhecimento conforme equação 5.

O expoente do tempo obtido nas temperaturas estudadas variou de 0,47 a 0,5, podendo ser considerado igual a  $\frac{1}{2}$ , o que está de acordo com a lei cinética para precipitação do carboneto  $\epsilon$  na martensita.<sup>(17,18)</sup>

A Figura 5 mostra a variação de  $\ln k$  em função de  $1/T$ . De acordo com a equação 2 a inclinação da reta que descreve esta variação,  $-Q/R$ , permite determinar o valor de  $Q$ . O valor obtido, 65kJ/mol, é próximo ao valor de 70kJ/mol determinado por De et al.<sup>(18)</sup> para a precipitação de carboneto  $\epsilon$ . Este valor é da mesma ordem de grandeza do valor da energia de ativação para difusão do carbono na ferrita  $\alpha$ , o que poderia ser esperado, uma vez que a ferrita  $\alpha$  e a martensita  $\alpha'$  apresentam mesma estrutura cristalina (CCC) e o processo é controlado pela difusão do carbono na fase martensítica.



**Figura 5.** Linearização de  $\ln k$  com o inverso da temperatura de envelhecimento, conforme equação 2.

## CONCLUSÕES

Os valores do expoente do tempo e da energia de ativação determinados para o envelhecimento na martensita induzida por deformação no aço AISI 304, indicam que as variações nas propriedades mecânicas decorrentes do envelhecimento são devidas à precipitação do carboneto  $\epsilon$  na martensita.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- 1 GRIFFITHS, A. J., WRIGHT, J. C. Mechanical properties of austenitic and metastable stainless steel sheet and their relationships with pressforming behaviour. In: STAINLESS STEELS, 1968. p.52-67.
- 2 OLSON, G. B., COHEN, M. Kinetics of strain-induced martensitic nucleation. *Metallurgical Transactions A*, v.6, p.791-795, 1975.
- 3 PICKERING, F. B. Physical metallurgy of stainless steel. *International Metals Reviews*, rev. 211, p. 227-268, dec.1976.
- 4 RINTAMAA, R., SULONEN, M. The Effect of Strain Induced Martensite on the Strength and Formability of Metastable Austenitic Stainless Steel Sheets. In: BIENNIAL CONGRESS INTERNATIONAL DEEP DRAWING RESEARCH GROUP, 12, 1982. *Proceedings...* Associazione Italiana de Metallurgia, 1982, p.119-125.
- 5 LLEWELLYN, D. T. Work hardening effects in austenitic stainless steels. *Materials Science and Technology*, v.13, p.389-400, may 1997.
- 6 TALYAN, V., WAGONER, R. H., LEE, J. K. Formability of stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.29, p.2161-2172, aug.1998.
- 7 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.
- 8 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.
- 9 BORATTO, F. J. M., GONZALEZ, B. M. Envelhecimento dinâmico na martensita induzida por deformação. In: SEMINÁRIO DO CONFIT-ABM, 1982, São Paulo. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1982. p.19-24.
- 10 BOWEN, D. K., CAPUS, J. M., SILVERSTONE, C. E. Plastic flow of martensite. *Phil. Mag*, v.15, p.1041-1055, 1967.
- 11 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, 2004. p.113-122.
- 12 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).
- 13 Leslie, 1982
- 14 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.
- 15 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.
- 16 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*, article in press, jul.2004.
- 17 WATERSHOOT, 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.
- 18 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.