

CINÉTICA DE ENVELHECIMENTO DE AÇO MULTIFÁSICO DE BAIXA RESISTÊNCIA MECÂNICA LAMINADO A FRIO¹

Fábio Dian Murari²
Túlio Magno Füzessy de Melo³
Berenice Mendonça Gonzalez⁴

Resumo

A cinética de envelhecimento após deformação em aço multifásico laminado a frio foi estudada por meio de ensaios de tração. Após a etapa de recozimento contínuo, o aço foi pré-deformado de 0,5% em tração e envelhecido no intervalo de temperatura entre 50°C e 185°C, para tempos variando entre 1 minuto e 4915 minutos. O aço estudado apresentou dois estágios de envelhecimento, o primeiro entre 50°C e 125°C (para tempos inferiores a 72 min) e o segundo entre 125°C (para tempos superiores a 72 min) e 185°C. As variações no valor *Bake Hardening* sugerem, para o primeiro estágio de envelhecimento, um processo controlado pelo ancoramento das deslocções na ferrita devido à formação de *clusters* e/ou carbonetos de transição, com uma energia de ativação próxima de 70 kJ/mol e obedecendo a uma lei cinética descrita pela equação de Harper com expoente do tempo igual a 0,4. No segundo estágio de envelhecimento o fenômeno é controlado pelo revenimento da martensita. A energia de ativação correspondente a esse estágio é de cerca de 120 kJ/mol e sua cinética pode ser descrita pela mesma equação, porém com um expoente do tempo igual a 0,5.

Palavras-chave: Aços multifásicos; Envelhecimento após deformação; *Bake hardening*.

THE KINETICS OF STRAIN AGING IN COLD ROLLED MULTIPHASE STEEL OF LOW MECHANICAL RESISTANCE

Abstract

The kinetics of static strain aging in cold rolled multiphase steel was studied by means of tensile tests. After the continuous annealing step, the specimens were pre-strained with a tensile strain of 0.5% and then aged in the temperature range of 50°C to 185°C and time intervals ranging from 1 minute to 4915 minutes. The steel studied showed two strain aging stages, the first one between 50°C and 125°C (for times shorter than 72 min) and the second one between 125°C (for times longer than 72 min) and 185°C. The changes in the Bake Hardening values suggest, for the first stage, a process controlled by the locking of the dislocations in the ferrite due to the formation of clusters and/or transition carbides, with an activation energy close to 70 kJ/mol and following a kinetic law described by the Harper equation with a time exponent of 0.4. In the second stage, the phenomenon is controlled by tempering of martensite. The corresponding activation energy is approximately 120 kJ/mol and the kinetics of this stage can be described by the same equation, however with a time exponent of 0.5.

Key words: Multiphase steels; Static strain aging; Bake hardening.

¹ Contribuição técnica ao 64° Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Superintendência do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Ipatinga, MG, Brasil.

³ Membro da ABM; Engenheiro Mecânico, M.Sc., Dr.-Ing., Superintendência do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga; MG, Brasil.

⁴ Membro da ABM; Física, Dra., Professora Associada do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG; Belo Horizonte; MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a maior parte dos aços *Dual Phase* fornecidos à indústria automobilística apresentam em sua microestrutura uma quantidade de segundo constituinte (martensita + bainita) acima de 20%, o que lhes confere um limite de resistência superior a 600 MPa. Esses aços apresentam elevada resistência à fadiga e boa tenacidade, características essas que os tornam particularmente adequados para a utilização em peças de estrutura e de segurança, como longarinas, travessas e reforços. No entanto, tem aumentado o interesse por aços *Dual Phase* de menor resistência, como por exemplo o da classe 250/450 MPa de resistência mecânica (DP450), o qual pode ser utilizado em painéis externos.

Os aços *Dual Phase* são fabricados, na sua maior parte, como laminados a frio e recozidos continuamente (Figura 1). De forma geral, ao término da etapa de aquecimento atinge-se uma temperatura (denominada de temperatura de encharque – T_{ENC}) que permanece constante ao longo de um determinado tempo (tempo de encharque - t_{ENC}). Após o encharque, o material é resfriado lentamente até a temperatura de início de resfriamento rápido, ou temperatura de têmpera (T_Q). O objetivo desse resfriamento lento é diminuir a fração de austenita e enriquecê-la ao máximo em carbono. Após o resfriamento rápido, o material é mantido a uma temperatura intermediária ou de superenvelhecimento (T_{OA}) e a seguir resfriado até a temperatura ambiente, encerrando, dessa forma, o ciclo de recozimento contínuo.

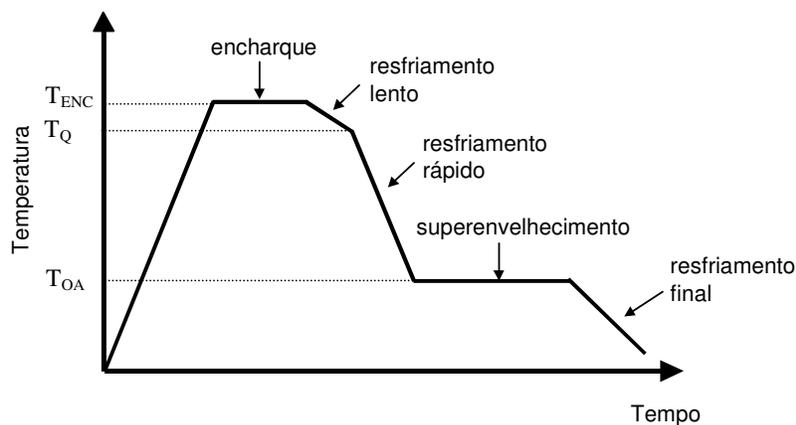


Figura 1. Exemplo esquemático de ciclo recozimento contínuo adotado para a produção de aços multifásicos laminados a frio.

Ao contrário dos aços *Bake Hardenable* convencionais, para os quais o fenômeno de envelhecimento após deformação é bem caracterizado e cujos efeitos estão relacionados principalmente à quantidade de átomos de carbono em solução sólida intersticial e à densidade de deslocamentos, nos aços *Dual Phase* ainda não são conhecidos, de maneira satisfatória, os mecanismos fundamentais que controlam o comportamento de envelhecimento. Em função da microestrutura apresentada pelos aços *Dual Phase*, é esperado que o mecanismo de envelhecimento nesses aços seja mais complexo. Além do efeito de envelhecimento após deformação que ocorre na matriz ferrítica, o revenimento do segundo constituinte, em especial o da martensita, pode influenciar de maneira crucial o comportamento mecânico dos aços *Dual Phase*. Resultados apresentados na literatura⁽¹⁻⁴⁾ sobre o envelhecimento dos aços *Dual Phase* sugerem que o aumento de resistência está associado a um ou mais dos quatro processos: (i)

reordenamento de Snoek-Shoek, (ii) formação de atmosferas de Cottrell, (iii) formação de *clusters* ou carbonetos de transição na ferrita e (iv) revenimento da martensita, controlado pela segregação do carbono para as deslocções e/ou pela formação dos carbonetos ϵ ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$) e η (Fe_2C).

Neste estudo foram caracterizados os aspectos cinéticos do envelhecimento após deformação em um aço *Dual Phase* na condição de laminado a frio e recozido, visando seu controle e utilização como mecanismo de aumento de resistência nessa classe de aço.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi desenvolvido a partir de lingote produzido em escala piloto, em forno de fusão a vácuo, com composição química conforme tabela 1.

Tabela 1. Composição química do lingote produzido em escala piloto (% p/p).

| C | Mn | Si | P | S | Al | N |
|--------|--------|--------|--------|---------|--------|---------|
| ≤ 0,15 | ≤ 2,00 | ≤ 0,02 | ≤ 0,03 | ≤ 0,004 | ≤ 0,05 | ≤ 0,005 |

O lingote foi processado por laminação a quente primeiramente até a espessura de 35,0 mm e em seguida até a espessura de 8,0 mm, com resfriamento em forno mufla, visando à simulação do bobinamento à temperatura de 650°C. As chapas obtidas foram usinadas até a espessura de 3,0 mm, sendo então laminadas a frio até a espessura final de 0,7 mm. Das chapas assim produzidas, foram preparadas amostras, retiradas paralelamente à direção de laminação, com as dimensões 150 x 50 x 0,7 mm para serem utilizadas na simulação do ciclo de recozimento contínuo, realizada em um simulador termomecânico *Gleeble* modelo 3500. Os valores de tempo, temperatura e taxa de resfriamento foram utilizados conforme Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros do ciclo térmico de recozimento contínuo simulado.

| T_{ENC} (°C) | t_{ENC} (s) | Resfriamento lento (°C/s) | T_{Q} (°C) | Resfriamento rápido (°C/s) | T_{OA} (°C) | t_{OA} (s) |
|-----------------------|----------------------|---------------------------|---------------------|----------------------------|----------------------|---------------------|
| 780 | 42 | 6,0 | 675 | 40,0 | 260 | 240 |

Após o término do ciclo de recozimento contínuo, cada amostra tratada na *Gleeble* deu origem a três corpos-de-prova de ensaio de tração. Não foi dado passe de encruamento após a simulação do recozimento. Até o momento da confecção dos corpos-de-prova de tração e durante o período de espera para realização dos ensaios de caracterização mecânica e de envelhecimento, o material recozido foi mantido em temperatura inferior a -20°C, para que não ocorresse envelhecimento natural.

Após a análise qualitativa das microestruturas, foram realizadas análises metalográficas a fim de se determinar a fração percentual dos constituintes. A técnica de análise de imagens foi usada para medir a quantidade de ferrita (F), após ataque com Nital a 4%, e a quantidade de martensita/austenita retida (MA), nesse caso após o ataque com metabissulfito de sódio. A quantidade de bainita e carbonetos não dissolvidos (B + C), por outro lado, foi determinada por diferença, considerando a soma dos valores medidos para a ferrita e o constituinte MA, para

atingir 100%. Difractometria de raios-X também foi empregada para determinação da fração de austenita retida.

A caracterização do comportamento mecânico em tração foi feita em termos de limite de escoamento (LE), limite de resistência (LR), alongamento uniforme (AL_U) e alongamento total (AL_T). Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e a uma taxa de deformação média igual a $10^{-3} s^{-1}$ e também foram utilizados para a obtenção da variação do expoente de encruamento com a deformação verdadeira. Eles foram realizados em uma máquina *Instron* modelo 5882 equipada com extensômetro de 25 mm de base de medida e pacotes de programas para aquisição e tratamento de dados (*Blue Hill*), segundo a norma ASTM A370/97.

2.1 Caracterização da Cinética de Envelhecimento

Após a aplicação de pré-deformação de 0,5% em tração.^(3,4) foram realizados experimentos visando à caracterização do fenômeno de envelhecimento.

Os tratamentos térmicos de envelhecimento foram realizados em temperaturas entre 50°C e 185°C, para tempos variando entre 1 minuto (0,017 h) e 4.915 minutos (81,917 h). A escolha das faixas de tempo e temperatura baseou-se nos trabalhos encontrados na literatura sobre envelhecimento em aços *Dual Phase*^(1,5-7) e nos valores praticados durante a etapa de cura da pintura das carrocerias de automóveis. Os corpos-de-prova foram tratados em um banho de óleo de silicone em uma câmara equipada com controlador de temperatura e bomba de agitação mecânica, modelo W26 marca *Haake*. A capacidade do banho, de 20 litros, aliada à agitação mecânica, proporcionou variações de temperatura menores que $\pm 0,5^\circ C$, conforme foi confirmado através do registro de temperatura por meio de um termopar. Encerrados os tratamentos em banho de óleo de silicone, os corpos-de-prova foram resfriados em água a 2°C. Depois de retirados do banho de resfriamento, os corpos-de-prova foram mantidos à temperatura ambiente por cerca de 40 minutos antes da realização dos ensaios de tração. O aumento de resistência devido ao envelhecimento foi avaliado por meio do valor *Bake Hardening* ($BH_{0,5}$), calculado como a diferença entre o limite de escoamento inferior após tratamento térmico e a tensão obtida para a pré-deformação de 0,5%. O cálculo dessas tensões foi feito utilizando-se as dimensões originais do corpo-de-prova. Para cada condição considerada, foram utilizados três corpos-de-prova tratados de maneira idêntica. A cinética de envelhecimento foi determinada por meio da equação de Harper, (1), na qual Y é a fração envelhecida, dada por $(BH_{0,5;t})/(BH_{0,5;max})$, onde $BH_{0,5;t}$ é o valor BH para uma pré-deformação de 0,5% em tração após um tempo t de envelhecimento a uma dada temperatura e $BH_{0,5;max}$ é o valor máximo ou de saturação atingido pelo parâmetro $BH_{0,5}$ nessa mesma temperatura, k_v é a constante de velocidade de envelhecimento e m é expoente do tempo.

$$Y = 1 - \exp\left[-(k_v t)^m\right] \quad (1)$$

A constante k_v na equação 1 é dada por

$$k_v = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2)$$

onde k_0 é uma constante, ΔH é a energia de ativação aparente do processo, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. Os parâmetros que caracterizam a cinética de envelhecimento na equação 1, o expoente do tempo e a constante de velocidade, podem ser determinados por meio da sua dupla linearização:

$$\ln \ln \frac{1}{1-Y} = m \ln k_v + m \ln t \quad (3)$$

Assim, o expoente do tempo é dado pela inclinação da curva $\ln \ln \frac{1}{1-Y}$ versus $\ln t$, e $\ln k_v$ pelo intercepto dividido por m . A linearização da equação 2 permite calcular a energia de ativação, dada pela inclinação da curva $\ln k_v$ versus $\frac{1}{T}$, multiplicada pela constante universal dos gases, R (8,314 J/mol.K).

$$\ln k_v = \ln k_0 - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme se observa na Figura 2, o aço analisado apresentou uma microestrutura complexa, constituída por ferrita, martensita/austenita retida, figura 1(a), e bainita + carbonetos não dissolvidos (Figura 1(b)). A quantidade total de segundo constituinte se situou em torno de 18% (B + C: ~ 13% e MA: ~ 5%), o que está dentro do esperado para aços multifásicos da classe de 250/450 MPa de resistência mecânica.⁽⁸⁾ Deve-se ressaltar que a quantidade de austenita retida determinada por difração de raios-X ficou abaixo do limite de detecção da técnica utilizada (~ 2%).

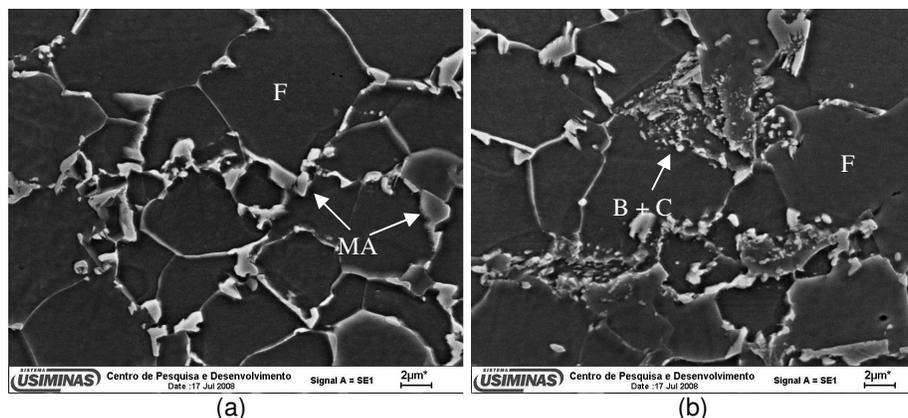


Figura 2. Microestrutura do aço estudado. MEV. Ataque: Nital 4%.

As propriedades mecânicas determinadas nos ensaios de tração são apresentadas na Tabela 3. Foram ensaiados 10 corpos-de-prova e o erro calculado, considerando-se uma distribuição de Student com grau de confiança de 95%, foi inferior a 5% para todos os parâmetros. Conforme é mostrado na Figura 3, todos os

corpos-de-prova ensaiados apresentaram uma transição contínua entre os regimes elástico e plástico, o que se deve, provavelmente, à presença de deslocamentos móveis geradas nas interfaces ferrita/segundo constituinte, devido à expansão de volume e à deformação cisalhante que acontecem durante a transformação da austenita em martensita/bainita durante o resfriamento.^(1,3,4,9)

Tabela 3 – Propriedades mecânicas obtidas em tração. Direção longitudinal. Base de medida: 25 mm.

| LE (MPa) | LR (MPa) | AL _U (%) | AL _T (%) |
|----------|----------|---------------------|---------------------|
| 253 ± 2 | 494 ± 5 | 23,2 ± 0,7 | 34,2 ± 0,8 |

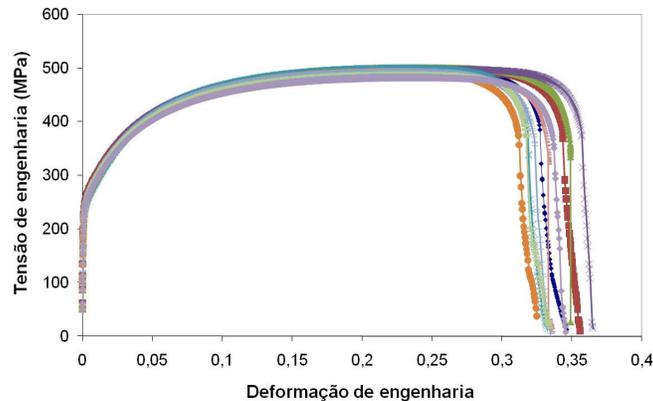


Figura 3. Comportamento mecânico em tração do aço estudado.

Como se observa na Figura 4, os valores de expoente de encruamento atingiram um máximo para uma deformação verdadeira de aproximadamente 0,04, estando os valores obtidos para a faixa de deformação compreendida entre 0,10 e 0,20 acima do mínimo especificado para o aço DP450, 0,16 (especificação GMW3399M–ST-S,⁽¹⁰⁾ abril de 2006), o que é bom do ponto de vista de aplicação em painéis externos. De acordo com Pereira, Melo e Figueiredo,⁽¹¹⁾ para esse tipo de aplicação, as regiões de deformação mais acentuadas são aquelas caracterizadas pela predominância de deformação por estiramento, o que faz com que materiais que possuam maior expoente de encruamento sejam mais adequados.

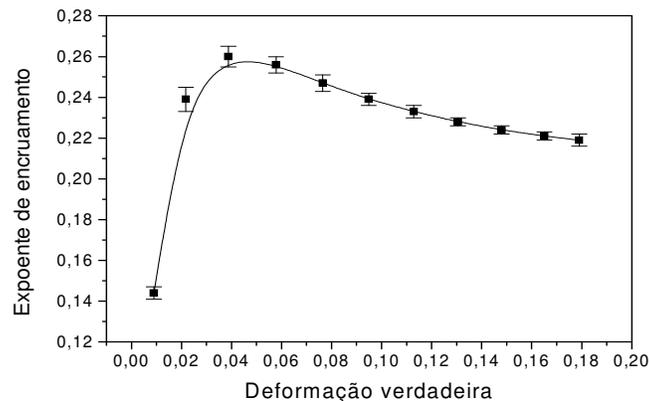


Figura 4. Variação do expoente de encruamento com a deformação verdadeira. Valores médios para 10 corpos-de-prova ensaiados em tração.

3.1 Envelhecimento após Deformação

O comportamento do aço investigado durante o envelhecimento foi, em linhas gerais, caracterizado por dois estágios de aumento do valor $BH_{0,5}$ com o tempo de envelhecimento (Figura 5). Para as temperaturas de 50°C, 75°C e 100°C observa-se apenas um estágio de envelhecimento. Para a temperatura de 125°C o valor $BH_{0,5}$ inicialmente aumenta com o tempo de envelhecimento, até 25 minutos de tratamento ($\ln = 3,22$), atinge em seguida uma saturação para depois aumentar novamente em função do tempo (após 72 minutos de tratamento – $\ln = 4,28$). À medida que se aumenta a temperatura, o efeito de saturação se torna mais evidente e a duração do primeiro estágio diminui. Para as temperaturas de 170°C e 185°C nota-se, praticamente, apenas o segundo estágio de envelhecimento. Conforme é apresentado, os valores de $BH_{0,5; \max}$ para o primeiro estágio de envelhecimento ficaram compreendidos entre 32 MPa e 37 MPa e entre 53 MPa e 57 MPa para o segundo estágio.

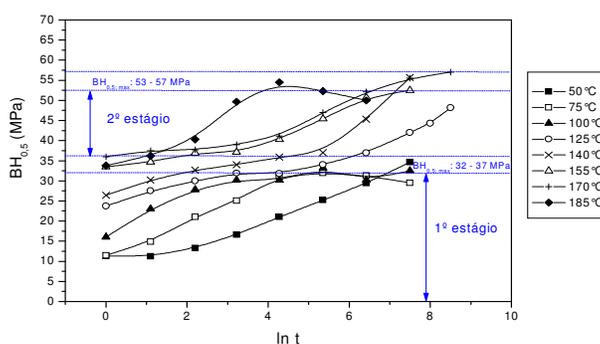


Figura 5 – Variação do parâmetro $BH_{0,5}$ com o tempo (em minutos) e a temperatura de envelhecimento.

Waterschoot *et al.*⁽¹⁾ também observaram dois estágios de envelhecimento para um aço *Dual Phase* com 0,08% de carbono, 1,50% de manganês, 0,13% de silício, 0,36% de cromo e 0,21% de molibdênio. O aço, com 12% de martensita, foi submetido a um tratamento de recozimento intercrítico a 740°C por dois minutos e a seguir resfriado a uma taxa de 40°C/s até a temperatura ambiente. Para o primeiro estágio, foi observado um aumento no parâmetro $\Delta LE_{0,5}$ (aumento no limite de escoamento após pré-deformação de 0,5% em tração e envelhecimento) de 30 MPa, o que está de acordo com o valor de $BH_{0,5}$ obtido para o aço estudado. No entanto, para o segundo estágio de envelhecimento, Waterschoot *et al.*⁽¹⁾ obtiveram um aumento de aproximadamente 130 MPa no valor de $\Delta LE_{0,5}$, bem superior ao encontrado neste estudo para o parâmetro $BH_{0,5}$, em torno de 20 MPa.

Comportamento semelhante também foi observado por Bleck e Brühl⁽³⁾ e Byun *et al.*⁽⁷⁾ para aços *Dual Phase*. No trabalho realizado por Bleck e Brühl⁽³⁾ o aumento obtido para o valor $BH_{0,5}$ no primeiro estágio foi de, aproximadamente, 60 MPa. Para o segundo estágio foi obtido, para a temperatura de 170°C e um tempo de 100 min, um aumento máximo no valor $BH_{0,5}$ de 100 MPa. Para tempos de envelhecimento superiores, observou-se uma redução do parâmetro $BH_{0,5}$ associada ao fenômeno de superenvelhecimento. O aço estudado por Bleck e

Brühl⁽³⁾ apresentava aproximadamente 20% de martensita. No estudo de Byun *et al.*⁽⁷⁾ o primeiro estágio ocorreu para temperaturas abaixo de 150°C, com um aumento máximo de limite de escoamento de 35 MPa. O segundo estágio ocorreu entre 170°C e 230°C, com um aumento de limite de escoamento da ordem de 50 MPa. As amostras para o estudo do envelhecimento, com 18% de martensita, foram obtidas de material que foi recozido a 720°C durante 2 minutos, resfriado a uma taxa de 400°C/s até a temperatura ambiente e logo após pré-deformado de 2% em tração.

A diferença observada entre os valores de aumento do parâmetro $BH_{0,5}$ do aço estudado e os valores de referência encontrados na literatura,^(1,3,7) principalmente para o segundo estágio de envelhecimento, pode estar relacionada à quantidade de martensita formada nesse aço e ao tratamento de revenimento prévio realizado (etapa de superenvelhecimento). De acordo com Waterschoot *et al.*⁽¹⁾, uma maior quantidade de martensita provoca um maior aumento das tensões residuais na matriz ferrítica, devido ao maior aumento de volume. Consequentemente, também há uma maior redução dessas tensões durante o revenimento, o que resulta em aumento de limite de escoamento⁽¹²⁾. Conforme verificado por Chang,⁽¹³⁾ à medida que se aumentam as temperaturas e os tempos de revenimento prévio, o efeito da martensita no aumento do limite de escoamento durante o envelhecimento é reduzido.

3.1.1. Cinética de envelhecimento

A linearização da fração envelhecida a partir dos dados de variação do valor $BH_{0,5}$, de acordo com o procedimento descrito na seção 2.1, é apresentada nas Figuras 6 e 7 para o primeiro e segundo estágios de envelhecimento, respectivamente. O ajuste dos pontos pelo método dos mínimos quadrados é dado pelas linhas contínuas, associadas a cada uma das isotermas. Os valores do expoente do tempo, m , e da constante de velocidade, k_v , calculados por meio desse ajuste, são apresentados na Tabela 4. Examinando os dados apresentados nessa tabela, observa-se que o valor do expoente do tempo varia entre 0,35 e 0,39 para o primeiro estágio e entre 0,47 e 0,54 para o segundo estágio. Observa-se, também, um aumento da constante de velocidade com a elevação da temperatura de envelhecimento, conforme era esperado. Por fim, nota-se que os coeficientes de correlação são superiores a 0,95, indicando que a equação 1 descreve adequadamente a variação da fração transformada com o tempo.

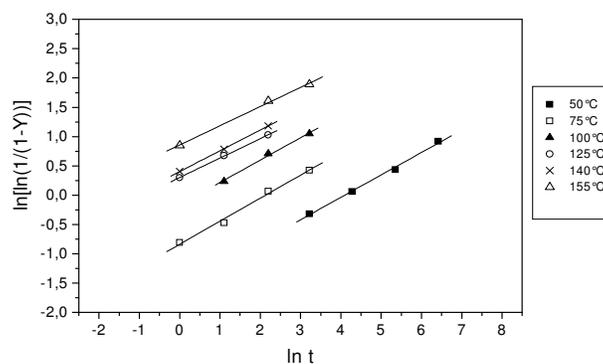


Figura 6 – Linearização da fração envelhecida determinada pela variação do valor $BH_{0,5}$ no primeiro estágio de envelhecimento. Tempo de envelhecimento em minutos.

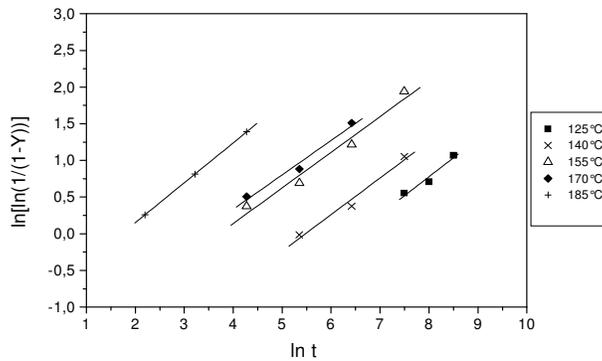


Figura 7 – Linearização da fração envelhecida determinada pela variação do valor $BH_{0,5}$ no segundo estágio de envelhecimento. Tempo de envelhecimento em minutos.

Tabela 4 – Expoentes do tempo e constantes de velocidade calculados a partir da variação do valor $BH_{0,5}$ com o tempo de envelhecimento para diferentes temperaturas, e coeficientes de correlação correspondentes, r^2 .

| Primeiro estágio | | | | Segundo estágio | | | |
|------------------|------|--------------------------|-------|-----------------|------|--------------------------|-------|
| T (°C) | m | k_v (s ⁻¹) | r^2 | T (°C) | m | k_v (s ⁻¹) | r^2 |
| 50 | 0,38 | $2,77 \times 10^{-4}$ | 0,998 | 125 | 0,51 | $2,54 \times 10^{-5}$ | 0,974 |
| 75 | 0,39 | $1,98 \times 10^{-3}$ | 0,996 | 140 | 0,50 | $6,96 \times 10^{-5}$ | 0,988 |
| 100 | 0,38 | $10,80 \times 10^{-3}$ | 0,997 | 155 | 0,49 | $4,05 \times 10^{-4}$ | 0,984 |
| 125 | 0,36 | $41,72 \times 10^{-3}$ | 0,999 | 170 | 0,47 | $6,21 \times 10^{-4}$ | 0,989 |
| 140 | 0,35 | $52,29 \times 10^{-3}$ | 0,999 | 185 | 0,54 | $2,97 \times 10^{-3}$ | 1,000 |
| 155 | 0,35 | $153,42 \times 10^{-3}$ | 0,953 | --- | --- | --- | --- |

A energia de ativação do fenômeno controlador da cinética de envelhecimento pode ser calculada pela inclinação da reta obtida pelo ajuste de $\ln k_v$ com o inverso da temperatura, de acordo com a equação 4. Dessa forma, foi obtido para o primeiro estágio de envelhecimento do aço estudado um valor de ΔH igual a 67 ± 3 kJ/mol, figura 8. Esse resultado está de acordo com o estudo realizado por Byun, Kim e Kim,⁽⁷⁾ no qual foi obtido para o primeiro estágio de envelhecimento de um aço *Dual Phase* com 0,07% de carbono, 1,59% de manganês, 0,03% de silício e 0,06% de alumínio, para temperaturas abaixo de 150°C, uma energia de ativação de 71,06 kJ/mol. Para o segundo estágio de envelhecimento foi obtido um valor de energia de ativação de 118 ± 10 kJ/mol, figura 9, que está de acordo com os valores relatados na literatura^(2,6,7) para o segundo estágio de envelhecimento de aços *Dual Phase*.

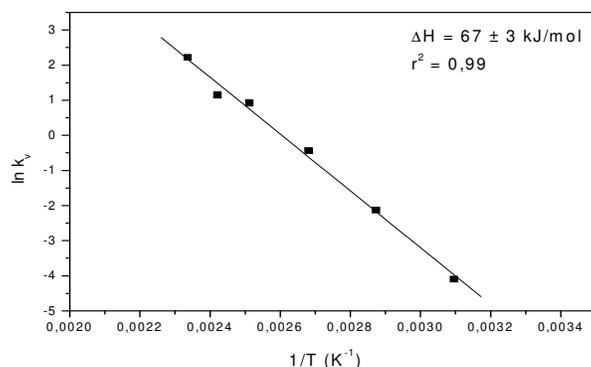


Figura 8 – Variação de $\ln k_v$ em função do inverso da temperatura absoluta para o primeiro estágio de envelhecimento.

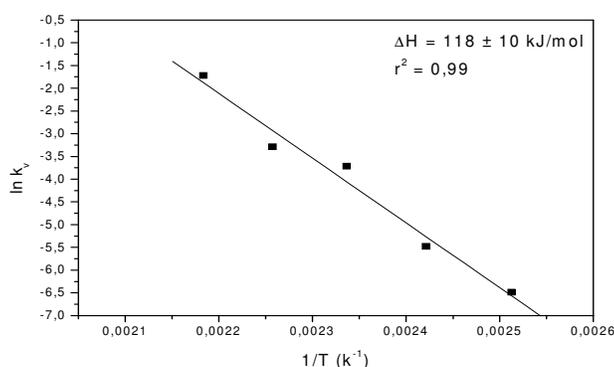


Figura 9 – Variação de $\ln k_v$ em função do inverso da temperatura para o segundo estágio de envelhecimento.

Os resultados dos parâmetros cinéticos m e ΔH obtidos para o primeiro estágio de envelhecimento sugerem a interpretação do fenômeno controlador do processo em termos de ancoramento das deslocamentos na ferrita devido à formação de *clusters* e/ou carbonetos de transição, como o carboneto ϵ , para o qual se espera, para um processo controlado pela difusão induzida por um gradiente de concentração, uma lei cinética com $t^{1/2}$ e ΔH em torno de 70 kJ/mol.⁽¹⁴⁾ Vale ressaltar que para um processo controlado pela difusão do carbono na ferrita, para a formação de atmosferas nas deslocamentos, seriam esperados valores de m em torno de 2/3 e de energia de ativação entre 75 kJ/mol e 90 kJ/mol.⁽¹⁵⁾

Com relação ao segundo estágio de envelhecimento, o valor de energia de ativação encontrado, 118 ± 10 kJ/mol, está de acordo com os resultados de energia de ativação obtidos por Waterschoot, Verbeken e De Cooman⁽¹⁶⁾ (123,8 kJ/mol) e Cheng *et al.*⁽¹⁷⁾ (111 – 126 kJ/mol) para o estágio de precipitação de carbonetos de transição, carboneto ϵ e/ou carboneto η , durante o revenimento da martensita na faixa de temperatura entre 120°C e 200°C. Em linha com esses resultados, uma lei cinética, segundo o modelo de Harper, com o expoente do tempo igual a 0,5 também foi obtida por Lement e Cohen⁽¹⁸⁾ para a formação do carboneto ϵ durante o revenimento da martensita, baseando-se em um modelo controlado pela difusão induzida por gradiente de concentração. Portanto, em função dos valores de

expoente do tempo e de energia de ativação obtidos, pode-se associar o segundo estágio de envelhecimento do aço estudado à formação de carbonetos de transição durante o revenimento da martensita na faixa de temperatura entre 125°C e 185°C.

4 CONCLUSÕES

O comportamento do aço investigado foi, em linhas gerais, caracterizado por dois estágios de aumento do valor $BH_{0,5}$ com o tempo de envelhecimento. Para o primeiro estágio foram obtidos valores de $BH_{0,5}$ de saturação entre 32 MPa e 37 MPa e para o segundo estágio valores entre 53 MPa e 57 MPa.

Os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos para o primeiro estágio, $m = 0,4$ e $\Delta H = 67 \pm 3$ kJ/mol, sugerem a interpretação do fenômeno controlador do processo em termos de ancoramento das deslocações na ferrita devido à formação de *clusters* e/ou carbonetos de transição, para o qual se espera, para um processo controlado pela difusão induzida por um gradiente de concentração, uma lei cinética descrita pela equação de Harper com o expoente do tempo igual a 0,5 e um valor da energia de ativação da ordem de 70 kJ/mol.

A lei cinética, descrita pela equação de Harper com um expoente do tempo igual a 0,5 e energia de ativação de 118 ± 10 kJ/mol, determinada para o segundo estágio de envelhecimento está de acordo com a interpretação do fenômeno em termos de precipitação dos carbonetos ϵ e/ou η durante o revenimento da martensita na faixa de temperatura entre 120°C e 200°C.

REFERÊNCIAS

- 1 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. Vol. 34A, p. 781-791, march 2003.
- 2 SHERMAN, A. M.; ELDIS, G. T.; COHEN, M. The Aging and Tempering of Iron-Nickel-Carbon Martensites. Metallurgical Transactions A. Vol. 14A, p. 995-1005, 1983.
- 3 BLECK, W.; BRÜHL, S. Bake Hardening Effects in Advanced High Strength Steels. In: New Developments on Metallurgy and Applications of High Strength Steels. International Conference. Buenos Aires, may 2008.
- 4 KRIEGER, M.; JANECEK, M.; ESTRIN, Y. Bake Hardening Behaviour of Two Cold Rolled Dual Phase Steels Subjected to Advanced Galvanising Processing Routes. In: 3rd Int. Conf. on Thermo-Mechanical Processing of Steels, Padua, september 2008.
- 5 SAMEK, L.; DE MOOR, E.; PENNING, J.; SPEER, J. G.; DE COOMAN, B. C. Static Strain Aging of Microstructural Constituents in Transformation-Induced-Plasticity Steel. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 39A, p. 2542-2554, November 2008.
- 6 PANDA, A. K.; GANGULY, R. I.; MISRA, S. Studies on Kinetics of Strain Ageing in Nb, Ti, V-Bearing HSLA Steels and a Dual Phase Steel. Steel research, Vol. 63, No. 3, p. 131-136, 1992.
- 7 BYUN, Y. S.; KIM, S.; KIM, S. J. Yielding and Strain Aging Behaviors of an Fe-0,07C-1,6Mn Dual Phase. Transactions ISIJ. Vol. 24, p. 372-378, 1984.
- 8 SPEICH, G. R. Dual Phase steels. Metals Handbook 10. Ed. Metals Park: ASM, v. 1: Properties and Selection: Irons, Steels and High-Performance Alloys, p. 424-429, 1990.
- 9 TIMOKHINA, I. B.; HODGSON, P. D.; PERELOMA, E. V. Transmission Electron Microscopy Characterization of the Bake Hardening Behavior of Transformation Induced Plasticity and Dual Phase Steels. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 38A, p. 2442-2454, October 2007.
- 10 GMW339 – Materials Specification - General Motors. Multi Phase and Ultra High Strength Sheet Steel, p. 1-14, april 2006.

- 11 PEREIRA, J. F. B.; MELO, T. M. F.; FIGUEIREDO, P. Uso de Aços de Média/Alta Resistência (BH e Isotrópico) em Substituição ao Aço Comum em Painéis de Cobertura. In: SEMINÁRIO DE LAMINAÇÃO PROCESSOS E PRODUTOS LAMINADOS E REVESTIDOS, 38, Congresso SAE Brasil, São Paulo: ABM, 2001.
- 12 SPEICH, G. R.; SCHWOEBLE, A. J.; HUFFMAN, G. P. Tempering of Mn and Mn-Si-V Dual Phase Steels. Metallurgical Transactions A. Vol. 14, p. 1079-87, June 1983.
- 13 CHANG, P. H. Effects of Prior Tempering on the Strain Aging of A Continuously Annealed 0,05% C Dual Phase Steel. Scripta Metallurgica. Vol. 17, p. 1009-1014, 1983.
- 14 DE, A. K.; VANDEPUTTE, S.; DE COOMAN, B. C. Kinetics of Low Temperature Precipitation in a ULC-Bake Hardening Steel. Scripta Materialia, Vol. 44, No. 4, p. 695-700, 2001.
- 15 BAKER, L. J.; PARKER, J. D.; DANIEL, S. R. Mechanism of Bake Hardening in Ultralow Carbon Steel Containing Niobium and Titanium Additions. Materials Science and Technology, Vol. 18, p. 541-547, 2002.
- 16 WATERSCHOOT, T.; VERBEKEN, K.; DE COOMAN, B. C. Tempering Kinetics of the Martensitic Phase in DP Steel. ISIJ International, vol. 46, n. 1, p. 138-146, 2006.
- 17 CHENG, L.; BRAKMAN, C. M.; KOREVAAR, B. M.; MITTEMEIJER, E. J. The Tempering of Iron-Carbon Martensite; Dilatometric and Calorimetric Analysis. Metallurgical Transactions A, Vol. 19A, p. 2415-25, October 1988.
- 18 LEMENT, B. S.; COHEN, M. A Dislocation Attraction Model for the First Stage of Tempering. Acta Metallurgica, Vol. 4, p. 469-476, September 1956.