



UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO TECNOLÓGICO
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

TESE DE DOUTORADO

**Cinética do Envelhecimento em Aços Acalmados ao Al em
Função da Variação do Teor de Mn**

ALUNO: Rodrigo Rocha de Meira

ORIENTADOR: Prof. Dr. Jefferson Fabrício Cardoso Lins

UNIVERSIDADE
FEDERAL
FLUMINENSE

**VOLTA REDONDA, RJ
DEZEMBRO, 2020**

RODRIGO ROCHA DE MEIRA

“Cinética do Envelhecimento em Aços Acalmados ao Al
em Função da Variação do Teor de Mn”

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense. Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Fabrício Cardoso Lins

Volta Redonda, RJ

Dezembro, 2020

RODRIGO ROCHA DE MEIRA

“Cinética do Envelhecimento em Aços Acalmados ao Al em
Função da Variação do Teor de Mn”

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense. Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 08 de dezembro de 2020.

Banca Examinadora



Prof. Dr. Jefferson Fabrício Cardoso Lins – Orientador
Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. Rodrigo Pinto de Siqueira
Universidade Federal Fluminense



Profa. Dra. Fabiane Roberta Freitas da Silva
Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago
Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA



Profa. Dra. Monique Osório Talarico da Conceição
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as graças recebidas, dentre elas a oportunidade de realizar este trabalho. A Ele toda Honra e toda a Glória.

À minha mulher Áurea e aos meus filhos Ana Maria e Pedro Odilon, razões da minha vida e divinas fontes de amor, motivação e inspiração.

Aos meus pais Odilon e Maria do Carmo, com o seu brilho sempre presente em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador, professor Jefferson Fabrício Cardoso Lins, por todos os ensinamentos, disponibilidade, confiança e paciência.

Aos familiares e amigos fiéis que sempre acreditaram e confiaram em mim. Aos amigos espirituais, pelos valiosos conselhos e pelas vibrações divinamente positivas.

Aos professores Fabiane Roberta Freitas da Silva, Rodrigo Pinto de Siqueira, Berenice Mendonça Gonzalez e Vicente Tadeu Lopes Buono, pelas valiosas contribuições e críticas construtivas em todas as etapas do projeto.

Aos colegas de trabalho Fábio Moreira da Silva Dias, Daniel Alexandre da Costa Ximenes e Larissa Duarte Pereira de Carvalho, que muito engrandecem a equipe da Companhia Siderúrgica Nacional, pela colaboração fundamental para a realização deste trabalho.

À Companhia Siderúrgica Nacional, pela disponibilidade dos recursos imprescindíveis para a execução deste trabalho, e à Universidade Federal Fluminense pelo apoio ao projeto.

RESUMO

A cinética de envelhecimento após deformação em aços acalmados ao alumínio de baixo teor de carbono foi estudada por meio de ensaios de tração, com o objetivo de verificar a eficácia da adição de Mn na resistência ao envelhecimento. Foram analisadas seis composições químicas de aços produzidos em escala industrial, diferenciadas principalmente pelos teores de Mn (0,14% e 0,30%) e B (0,0001% a 0,0017). Após a etapa de recozimento contínuo, os aços foram pré deformados a 2% em tração e envelhecidos no intervalo de temperatura de 25°C a 44°C, para tempos variando entre 20 e 11520 min. Os parâmetros cinéticos foram determinados a partir da variação do valor *Bake Hardening* com o tempo e a temperatura de envelhecimento para a pré-deformação citada. Os aços estudados apresentaram apenas um estágio de envelhecimento, e as variações no valor *Bake Hardening* indicaram, para este único estágio de envelhecimento, um processo controlado pelo ancoramento das deslocções na ferrita, por elementos intersticiais em coexistência com finos precipitados. A energia de ativação aparente foi determinada entre 34 e 57 kJ/mol, e o expoente do tempo entre 0,2 e 0,3, obedecendo a lei cinética descrita pela equação de Harper. Em relação à intensidade do efeito *Bake Hardening*, o aço com maior teor de Mn apresentou maior resistência ao envelhecimento em todos os testes performados, indicando que, para as condições de processo empregadas, a adição de Mn resultou em redução do teor de carbono em solução sólida, principalmente pela condição de estabilização de carbonetos em sítios de MnS. Esta constatação foi possível pela observação em microscopia eletrônica de varredura e óptica destes precipitados, estimando-se as suas frações volumétricas e seus tamanhos médios. Tais estimativas se apresentaram em concordância com os resultados da simulação termodinâmica no equilíbrio, que indicou a maior estabilidade do precipitado MnS e da cementita nos aços com maior %Mn.

Palavras chave: cinética, envelhecimento, Mn, aços acalmados ao alumínio, carboneto.

ABSTRACT

The kinetics of aging after strain in low carbon aluminum killed steels was studied by means of tensile tests, with the objective of verifying the effectiveness of the Mn addition on aging resistance. Six chemical compositions were analyzed, produced on industrial scale, differentiated mainly by the levels of Mn (0.14% and 0.30%). After the continuous annealing step, the steels were pre-deformed in traction and aged in the temperature range of 25°C to 44°C, for times varying between 20 and 11520 min. The kinetic parameters were determined from the variation of the Bake Hardening value with time and temperature aging, for a pre-strain of 2% in traction. The steels studied presented only one aging stage. The variations in the Bake Hardening value indicated for this single aging stage, a process controlled by the anchoring of the dislocations in the ferrite, by interstitial elements and fine precipitates. The apparent activation energy was calculated, between 34 and 57 kJ/mol, obeying the kinetics law described by Harper equation with a time exponent between 0,2 to 0,3. Regarding the intensity of the Bake Hardening effect, the steel with a higher Mn content showed greater aging resistance in all tests performed, indicating that, for the conditions employed, the addition of Mn resulted in a reduction of the carbon content in solid solution, mainly due to the condition of carbide stabilization at MnS sites. This finding was possible by observing scanning electron and optics microscopy of the precipitates mentioned, from the estimates of their volumetric fractions and average sizes. Such estimates were in agreement with the results of the equilibrium thermodynamic simulation, which indicated the greater stability of the MnS precipitates and cementite in steels with higher % Mn.

Keywords: kinetics, aging, Mn, aluminum-calmed steels, carbide.

SUMÁRIO

RESUMO	2
ABSTRACT	3
SUMÁRIO	4
LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE NOTAÇÕES	9
1. INTRODUÇÃO.....	10
2. OBJETIVOS.....	13
2.1 Objetivo geral	13
2.1 Objetivos específicos	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Envelhecimento Após Deformação	14
3.2 O Efeito da Temperatura e do Tempo.....	16
3.3 O Efeito da Composição Química	18
3.3.1. Intersticiais Carbono e Nitrogênio.....	18
3.3.2. A Formação da Cementita.....	26
3.3.3. Substitucionais Alumínio e Manganês.....	27
3.3.4. A Interação entre Carbono e Manganês.....	30
3.3.5. Boro	33
3.4 O Efeito do Tratamento Térmico Anterior	34
3.5 O Efeito da Pré Deformação	36
3.6 Envelhecimento controlado em chapas finas - o fenômeno bake hardenability	51
3.7 Cinética de Envelhecimento Após Deformação	54
4. METODOLOGIA	58
4.1 Procedimento Experimental em Escala Industrial	58
4.2 Ensaio de Tração Normal	59
4.3 Ensaio de envelhecimento acelerado, natural e bake hardening (BH)	61
4.4 Análise Metalográfica e Tamanho de Grão	61
4.5 Fração Volumétrica de Cementita e Tamanho de Precipitados	62
4.6 Simulação de Formação de Fases no Thermocalc	62
4.7 Envelhecimento Após Deformação	62
4.7.1. Efeito da Pré-Deformação.....	62
4.7.2. Cinética de Envelhecimento.....	63
4.8 Sequenciamento dos Testes de Envelhecimento.....	64
4.8.1. Etapa 1: Testes de Envelhecimento Acelerado e Natural dos Aços B1, B2, Mn1 e Mn2	64
4.8.2. Etapa 2: Testes de envelhecimento acelerado e BH nos aços Mn3 e Mn4.....	65
4.8.3. Etapa 3: Caracterização da cinética de envelhecimento nos aços Mn3 e Mn4	65

4.9 Análise estatística do incremento da dureza em função do tempo.....	66
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	66
5.1 Ensaio de Tração e Análise Metalográfica dos Aços Estudados.....	66
5.2 Testes de Envelhecimento	70
5.2.1. Etapa 1: testes de envelhecimento acelerado e natural dos aços B1, B2, Mn1 e Mn2	70
5.2.2. Etapa 2: testes de envelhecimento acelerado e BH nos aços Mn3 e Mn4.....	79
5.3 Simulação da formação de fases via termodinâmica computacional.....	87
5.4 Cinética de Envelhecimento	92
5.4.1. Valores de BH ₂ % em função do tempo e da temperatura	92
5.4.2. Determinação dos parâmetros cinéticos a partir dos valores de BH ₂ %	97
5.4.3. Cálculo de energia de ativação	100
5.5 Análise estatística do incremento da dureza em função do tempo.....	103
6 CONCLUSÃO	107
7 CONTRIBUIÇÃO ORIGINAL E RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	107
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Efeitos do envelhecimento após deformação na curva de tração de um aço baixo C	15
Figura 3.2 – Efeitos do tempo e da temperatura no envelhecimento após deformação de um aço baixo C	17
Figura 3.3 – Solubilidade do carbono e nitrogênio na ferrita.	19
Figura 3.4 – Coeficiente de difusão do nitrogênio (D_N) e do carbono (D_C) na ferrita	20
Figura 3.5 – Efeito do (a) teor de nitrogênio em solução (b) teor de carbono em solução na mudança do limite de escoamento.....	21
Figura 3.6 – Relação entre carbono total e carbono em solução sólida intersticial	22
Figura 3.7 – Desenho esquemático de um circuito elétrico para medição de diferença de potencial elétrico	25
Figura 3.8 – Quantidade de precipitados em função do tempo.....	26
Figura 3.9 – Efeito do tratamento térmico anterior no envelhecimento por deformação para aços contendo Nb e Al (a) e “como normalizado” e (b) “normalizado”.....	28
Figura 3.10 – Efeito do teor de Mn em solução sólida no envelhecimento por deformação. Aço efervescente comercial, pré deformado a 10%.	29
Figura 3.11 – Efeito do Mn no Δy de um aço baixo carbono acalmado ao alumínio	30
Figura 3.12 – Variação da energia de ligação calculada no dipolo C-Mn a partir do teor de Mn em aços acalmados ao alumínio.....	31
Figura 3.13 – Variação do tamanho médio de carbonetos (a), e do índice de envelhecimento (b), a partir da temperatura de bobinamento em aços de baixo teor de C	31
Figura 3.14 – Variação da energia de ativação da difusão do carbono na ferrita a partir da concentração de elementos substitucionais em solução sólida	32
Figura 3.15 – Curva tensão-deformação de engenharia (a) e defeito superficial “flutting”.	33
Figura 3.16 – Efeito do (C+N) em solução sólida intersticial avaliado por técnica de fricção interna. Material: aço efervescente, pré tracionado a 4%, em seguida envelhecido a 600°C. Amostras (1) e (2) foram temperadas a partir de altas temperaturas.	35
Figura 3.17 – Efeito da composição química e temperatura de recozimento no aumento do limite de escoamento após envelhecimento, para aços resfriados a 80°C/h.....	36
Figura 3.18 – Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após diferentes pré-deformações e envelhecimento a 150°C	37
Figura 3.19 – Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após diferentes pré deformações e envelhecimento a 180°C	38
Figura 3.20 – Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após uma pré deformação de 1% e envelhecimento em diferentes temperaturas	39
Figura 3.21 – Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após uma pré deformação de 2% e envelhecimento em diferentes temperaturas	39
Figura 3.22 – Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após uma pré deformação de 5% e envelhecimento em diferentes temperaturas	40
Figura 3.23 – Aumento do limite de escoamento inferior na primeira e na segunda etapas de envelhecimento em função da pré deformação e da temperatura de envelhecimento.....	41
Figura 3.24 – Aumento do limite de escoamento inferior na primeira e na segunda etapas de envelhecimento em função da pré deformação e da temperatura de envelhecimento.....	40
Figura 3.25 – Resultados experimentais de Wepner.....	41
Figura 3.26 – Coerência de precipitados.	44
Figura 3.27 – Uma deslocação cortando uma partícula.....	45
Figura 3.28 – Uma deslocação passando por uma partícula incoerente	45
Figura 3.29 – Influência do tempo de envelhecimento e da temperatura de envelhecimento no valor BH para pré-deformações de 2% (a), e de 5% (b).	47
Figura 3.30 – Aumento de ΔLEs com o tempo de envelhecimento para diferentes temperaturas de envelhecimento e pré deformação de 5%.....	48
Figura 3.31 – Ilustração esquemática do aumento do limite de escoamento após conformação (WH) e após tratamento térmico da cura de pintura (BH)	52
Figura 3.32 – Representação esquemática do teste <i>bake hardening</i>	53
Figura 3.33 – Ensaio de envelhecimento acelerado.....	54
Figura 4.1 – Processos de laminação a quente e a frio	58
Figura 4.2 – Ciclo de recozimento na linha de galvanização.	59
Figura 4.3 – Corpo de prova para ensaio de tração normal	60
Figura 5.1 – Microestrutura do aço B1	67
Figura 5.2 – Microestrutura do aço B2.....	68

Figura 5.3 – Microestrutura do aço Mn3	68
Figura 5.4 – Microestrutura do aço Mn4	69
Figura 5.5 – Índices de envelhecimento em função da temperatura	70
Figura 5.6 – Ciclo de recozimento contínuo com etapa de envelhecimento	71
Figura 5.7 – Envelhecimento acelerado em função do tamanho médio de carbonetos	72
Figura 5.8 – Espectro de dispensação de energia para Mn e S nos aços Mn1 e Mn2	74
Figura 5.9 – Tamanhos de partícula MnS nos aços Mn1 e Mn2	75
Figura 5.10 – Influência do %Mn** na fração volumétrica de carbonetos	76
Figura 5.11 – Efeitos do %Mn** no tamanho médio de carbonetos	77
Figura 5.12 – Índice de envelhecimento em função do %Mn	78
Figura 5.13 – Micrografias ópticas dos aços Mn1 e Mn2 após recozimento e laminação	79
Figura 5.14 – Curvas tensão-deformação de engenharia até 8%	79
Figura 5.15 – Espectro de dispensação de energia dispersiva para os elementos Mn e S, nos aços Mn3 e Mn4	81
Figura 5.16 – Tamanhos de partícula MnS nos aços Mn3 e Mn4	82
Figura 5.17 – Comparação das estruturas dos aços laminados a quente Mn3 e Mn4	82
Figura 5.18 – Fração volumétrica de carbonetos nos aços laminados a quente Mn3 e Mn4	83
Figura 5.19 – Índices de envelhecimento acelerado nos aços laminados a quente Mn3 e Mn4	84
Figura 5.20 – Valores de endurecimento por cura na pintura e endurecimento por deformação nos aços Mn3 e Mn4	85
Figura 5.21 – Valores de Bh nos aços Mn3 e Mn4	86
Figura 5.22 – Simulação de Fases no Aço Mn1	88
Figura 5.23 – Simulação de Fases no Aço Mn2	89
Figura 5.24 – Simulação de Fases no Aço Mn3	90
Figura 5.25 – Simulação de Fases no Aço Mn4	91
Figura 5.26 – Isotermas para variação do parâmetro BH _{2%} com o tempo de envelhecimento em minutos – aço Mn3	92
Figura 5.27 – Isotermas para variação do parâmetro BH _{2%} com o tempo de envelhecimento em minutos – aço Mn4	93
Figura 5.28 – Isotermas para variação do parâmetro BH _{2%} com o tempo de envelhecimento em minutos – T = 25°C	94
Figura 5.29 – Isotermas para variação do parâmetro BH _{2%} com o tempo de envelhecimento em minutos – T = 31°C	95
Figura 5.30 – Isotermas para variação do parâmetro BH _{2%} com o tempo de envelhecimento em minutos – T = 44°C	96
Figura 5.31 – Linearização da fração envelhecida determinada para o aço Mn3 pela variação do valor BH _{2%} . Tempo de envelhecimento em minutos	98
Figura 5.32 – Linearização da fração envelhecida determinada para o aço Mn4 pela variação do valor BH _{2%} . Tempo de envelhecimento em minutos	99
Figura 5.33 – Variação de lnKv para o aço Mn3 em função do inverso da temperatura absoluta	101
Figura 5.34 – Variação de lnKv para o aço Mn4 em função do inverso da temperatura absoluta	102
Figura 5.35 – Correlação entre dureza e limite de escoamento	104
Figura 5.36 – Incremento médio de dureza a partir do tempo entre a linha de galvanização e a pré pintura	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Composição química dos aços estudados.....	58
Tabela 4.2 – Valores de tempo e temperatura dos aços estudados	63
Tabela 5.1 – Propriedades mecânicas e tamanhos de grão ferríticos.....	67
Tabela 5.2 – Parâmetros cinéticos	99
Tabela 5.3 – Composição química dos aços 1, 2 e 3	105

LISTA DE NOTAÇÕES

A	Constante da intensidade da interação soluto-deslocação
AI	“Aging index” (Δy aumento do LE após o envelhecimento)
AL	Alongamento total
BH	Índice “bake hardening”
Css	Carbono em solução sólida
DC	Coeficiente de difusão do carbono
DN	Coeficiente de difusão do nitrogênio
E_{Mn-C}	Energia de ligação do dipolo Mn-C
K	Fator relativo ao TGF e textura
k	Constante de Boltzmann
Kv	Constante de velocidade
K0	Constante
L	Densidade de deslocações
LE	Limite de escoamento
LR	Limite de resistência
M	Expoente do tempo
NAI	Índice de envelhecimento natural
n_0	Concentração inicial de soluto na matriz
n_t	Número de átomos de soluto
Pi	Coeficiente relativo ao elemento em solução sólida na modificação do ΔS do Fe puro
$Q^{-1}_{m\acute{a}x}$	Perda máxima de energia de vibração do metal
R	Constante universal dos gases
S	Potência termoelétrica
SS	Solução sólida
T	Temperatura
t	tempo
x	Fração molar do dipolo Mn-C
Y	Fração envelhecida
y	Fração molar do C em solução
w	Fração molar de soluto segregado para as deslocações
WH	Work hardening
α	Constante adimensional
ρ_{77K}	Resistividade elétrica à temperatura 77 K
ΔLE	Variação do limite de escoamento
ΔLR	Variação do limite de resistência
ΔLt	Variação do alongamento total
Δy	Aumento do LE
$\Delta \rho$	Variação da resistividade
ΔH	Energia de ativação do fenômeno de envelhecimento
ΔS	Variação do potencial termoelétrico
ΔT	Variação de temperatura
ΔU	Energia de ativação da difusão do carbono na ferrita
ΔS_D	Variação de potencial termoelétrico relativo à presença de deslocações
ΔS_{SS}	Variação de potencial termoelétrico relativo à presença de elementos em solução sólida
ΔS_{PP}	Variação de potencial termoelétrico relativo à presença de precipitados
$[i]_{SS}$	Concentração de elementos em solução sólida em peso

1. INTRODUÇÃO

O fenômeno de envelhecimento do aço é caracterizado por alterações em suas propriedades mecânicas mediante variações de tempo e temperatura. Isto porque, a interação de deslocamentos móveis na rede cristalina com átomos de soluto intersticiais durante ou após a deformação plástica, caracteriza o fenômeno do envelhecimento, que pode ser dinâmico quando ocorre simultaneamente com a deformação, ou estático, quando ocorre após a deformação.

O envelhecimento por deformação pode ser prejudicial ou benéfico ao aço, dependendo da sua aplicação e da intensidade do fenômeno. O envelhecimento estático intenso pode resultar em fragilização ou até mesmo na falha em serviço. Entretanto, se ocorrer de forma controlada, apresenta-se como importante recurso para se incrementar a resistência mecânica quando a aplicação exige este quesito.

Os primeiros estudos relativos ao fenômeno de envelhecimento nos aços surgiram ainda no século XIX. No entanto, uma teoria que explicasse razoavelmente o fenômeno só surgiu no final de década de 1940, a partir dos importantes estudos realizados pelo físico inglês Alan Howard Cottrell⁽¹⁾. Só então os mecanismos envolvidos nas alterações das propriedades dos materiais puderam ser melhor entendidos, tornando possível a determinação de práticas operacionais no sentido de minimizá-lo ou mesmo evitá-lo. As várias experiências que se seguiram mostraram que, se por um lado a fragilização era um efeito indesejável, por outro a perda de ductilidade era acompanhada de um aumento na resistência mecânica e, se utilizado de forma planejada, o envelhecimento por deformação poderia ser uma opção eficaz e econômica para o aumento da resistência dos metais. Um exemplo disto é a aplicação de aços de baixo teor de carbono na indústria automobilística desde a década de 1980, que tem como característica serem dúcteis e facilmente conformáveis durante o processamento, e que após o tratamento a 180°C durante 20 minutos para a secagem da pintura, a sua resistência mecânica é aumentada devido ao fenômeno de envelhecimento por deformação, que ocorre durante o citado tratamento.

Novas práticas foram descobertas a partir da década de 1980 para se atenuar o envelhecimento, como a adição de boro para promover a estabilização de nitrogênio em solução sólida e a adição de manganês, que em solução sólida na ferrita ou combinado com enxofre torna-se um importante nucleador de carbonetos, diminuindo o teor de carbono em solução sólida e promovendo o retardamento do envelhecimento.

Os aços com adição de boro são largamente produzidos para a aplicação no segmento da linha branca, principalmente em gabinetes de refrigeradores. Isto porque, o elemento B atua como estabilizador de nitrogênio em solução sólida, atenuando o fenômeno de envelhecimento. Neste caso, tal fenômeno seria indesejável por causa das ocorrências de defeitos superficiais e pela elevação do limite de escoamento.

Por outro lado, sabe-se que a presença de B oferece risco de fraturas intergranulares com alocação deste elemento nos contornos de grão, mais precisamente durante o processo da soldagem no momento da têmpera. Este fato pode resultar em perdas de produtividade das linhas de produção, por motivos de retrabalho no processo de soldagem e até mesmo ocasionar paradas por ruptura do cordão de solda. Além dos desconfortos operacionais citados, a adição de B onera o custo de produção, o que fomentou a busca por alternativas de fabricação de aços com a mesma eficiência dos aços com adição de boro. Assim sendo, diversos estudos indicaram a eficácia do elemento Mn no controle do envelhecimento, fato que estimulou o presente trabalho por meio da execução de testes com aços ligeiramente enriquecidos com este elemento, para atender de forma similar aos aços ao B as exigências do segmento de linha branca, bem como mitigar as perdas de produtividade, diminuindo desta forma o custo de produção. Para a substituir os aços com adição de B pelos aços enriquecidos com Mn sem comprometer a estabilidade no atendimento à demanda dos clientes, tornou-se necessário aprofundar o conhecimento dos mecanismos do envelhecimento a partir das adições de Mn nestes aços, um dos objetivos do presente trabalho.

Para se constatar a influência de um determinado elemento químico ou de um parâmetro de processo no envelhecimento do aço, a cinética de envelhecimento possui considerável aplicabilidade. Dentre os principais trabalhos que utilizaram a técnica para descrever o envelhecimento de aços produzidos em linhas contínuas de recozimento, importantes informações foram disponibilizadas com o uso da escala piloto, como a caracterização detalhada dos estágios de envelhecimento e a otimização do ganho de resistência mecânica conforme a aplicação dos aços estudados. No entanto, ainda existe a necessidade de se investigar os efeitos das adições de determinados elementos de liga substitucionais na cinética de envelhecimento, como por exemplo, o Mn, utilizando-se a escala industrial, nas condições de tempo e temperatura que retratam a realidade logística entre fornecedores e clientes, na qual o envelhecimento pode acontecer à temperaturas próximas à ambiente e em tempos dilatados, como por exemplo, seis meses a um ano.

Assim sendo, no ponto de vista acadêmico e tecnológico, o conhecimento científico dos efeitos diretos da adição deste elemento no envelhecimento, a partir da determinação de uma lei cinética aplicada à realidade da escala industrial tornou-se relevante. Além disso, com a realização do presente trabalho, foi desenvolvida mais uma técnica para o controle do envelhecimento em aços acalmados ao alumínio, processados em escala industrial com a utilização de linhas contínuas de recozimento. Esta técnica, com base nas adições de Mn, resultou em oportunidade de ganho econômico em relação ao uso do elemento boro, a partir dos ganhos de produtividade e redução expressiva das paradas das linhas contínuas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Investigar a cinética de envelhecimento dos aços acalmados ao Al, a partir de diferentes teores de Mn, em condições totalmente condizentes com a rotina da produção em escala industrial, em termos das variáveis tempo e temperatura.

2.2 Objetivos específicos

Realizar análise comparativa entre propriedades mecânicas e microestruturas dos aços com diferentes teores de manganês, e as possíveis relações destas características com o fenômeno de envelhecimento.

Realizar análise comparativa em relação à resistência ao envelhecimento natural e acelerado, entre aços enriquecidos com diferentes teores de manganês.

Relacionar o tamanho, a morfologia e as frações volumétricas de carbonetos e do precipitado MnS com o fenômeno de envelhecimento, por meio das análises de imagens em microscópio óptico e eletrônico de varredura.

Estudar os mecanismos da estabilização da cementita mediante as adições de Mn, por meio da análise comparativa entre tamanhos médios dos precipitados, relacionando este fenômeno com a interação entre os elementos C e Mn.

Avaliar o efeito da pré deformação no envelhecimento dos aços acalmados ao Al.

Simular a formação de fases no equilíbrio utilizando-se a termodinâmica computacional, visando os elementos Fe, Mn, C, N, Al e S.

Determinar as energias de ativação e os expoentes do tempo conforme a lei da cinética de envelhecimento descrita pelas equações de Harper, para aços acalmados ao Al enriquecidos com Mn produzidos em escala industrial, em linha de recozimento contínua de galvanização por imersão a quente.

Avaliar, por meio de ensaios de dureza, a susceptibilidade ao envelhecimento natural de três grupos de aços, dos quais em dois foi utilizada a técnica da adição de boro para o controle de envelhecimento, e em um, a adição de manganês.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Envelhecimento Após Deformação

O envelhecimento por deformação é definido como um conjunto de mudanças que ocorrem nas propriedades mecânicas de um metal durante ou após a deformação plástica, e a intensidade do fenômeno varia com o tempo e a temperatura. Quando as mudanças de propriedades ocorrem durante a deformação plástica, o processo é chamado de envelhecimento dinâmico. Quando elas ocorrem após a deformação plástica, o processo é chamado de envelhecimento após deformação⁽²⁾.

A maneira mais comum de se avaliar as mudanças de propriedades mecânicas que ocorrem devido ao envelhecimento após deformação é por meio de ensaio de tração⁽²⁾. Convencionalmente, um corpo-de-prova é deformado até certa quantidade de deformação além do patamar de escoamento (deformação de Lüders), descarregado, envelhecido a uma temperatura constante por um determinado tempo e depois ensaiado até a ruptura, conforme Figura 3.1, onde ΔLE = variação no limite de escoamento devida ao envelhecimento, e L = deformação de Lüders após o envelhecimento, ΔLR = variação no limite de resistência devida ao envelhecimento, ΔAL_T = variação no alongamento total devida ao envelhecimento, e_L = patamar de escoamento definido após envelhecimento⁽²⁾.

O aumento na tensão de escoamento e o retorno do patamar de escoamento constituem a evidência mais consistente de envelhecimento após deformação. Pode haver também um aumento do limite de resistência e um decréscimo no alongamento total, mas isso ocorre normalmente nos estágios mais avançados do envelhecimento.

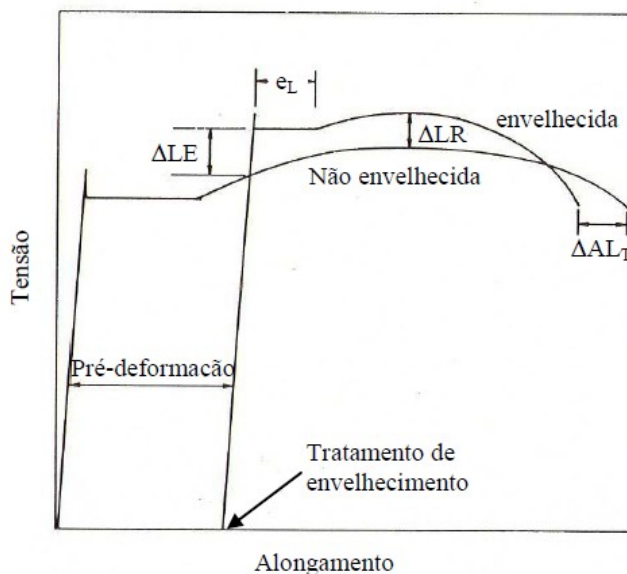


Figura 3.1 – Efeitos do envelhecimento após deformação na curva de tração de um aço baixo C⁽²⁾.

O modelo clássico proposto por Cottrell e Bilby⁽¹⁾ para explicar o fenômeno de envelhecimento baseia-se, essencialmente, no alívio das tensões elásticas gerado pela presença de solutos no campo das deslocções. Em condições cinéticas favoráveis, os átomos de soluto sob esse gradiente de potencial elástico difundem para as deslocções formando as “atmosferas de Cottrell”. O decréscimo da energia resultante da associação deslocção-soluto acarreta um acréscimo na tensão para mover as deslocções, o que aumenta a resistência do cristal. No caso do aço, os elementos intersticiais carbono e nitrogênio são os responsáveis pelas manifestações do envelhecimento⁽¹⁾.

A velocidade de movimentação dos átomos de soluto para as deslocções é caracterizada pelo coeficiente de difusão do soluto⁽³⁾. Em elevadas temperaturas, as velocidades de difusão são elevadas e os átomos de soluto concentram-se rapidamente em torno das deslocções. Se os átomos de soluto se atraem mutuamente, pode-se iniciar a precipitação de uma segunda fase cristalina nas proximidades das deslocções. O fluxo de átomos de soluto pode continuar até que a concentração de soluto no cristal seja reduzida ao mínimo (diminua até o ponto em que haja equilíbrio com a nova fase formada).

3.2 O Efeito da Temperatura e do Tempo

O número de átomos de uma atmosfera de Cottrell depende da temperatura. Aumentando-se a temperatura, os átomos de soluto se separam das deslocações, o que aumenta a entropia do cristal. Então, com o aumento da temperatura, diminui-se a concentração de soluto em torno das deslocações e, para temperaturas suficientemente altas, as concentrações podem se reduzir até um ponto em que não mais se pode considerar a existência de atmosferas de soluto em torno das deslocações. Logo acima da linha de uma deslocação em aresta, a tensão de compressão existente tende a diminuir a concentração de átomos de carbono e nitrogênio abaixo do valor médio do material. Ao mesmo tempo, a tensão de tração abaixo da deslocação atrai esses átomos intersticiais. Portanto, a atmosfera em torno de uma deslocação em aresta apresenta maior concentração de intersticiais abaixo do plano extra do que acima dele. Quando essas deslocações se movimentam, suas atmosferas tendem a acompanhá-las. O movimento de uma deslocação, no sentido de se afastar de sua atmosfera, cria uma tensão efetiva sobre os átomos de soluto, que os atrai para a distribuição de equilíbrio. A movimentação somente pode ocorrer por saltos termicamente ativados dos átomos, de um interstício para outro. Como resultado, a atmosfera tende a ficar para trás da deslocação. Ao mesmo tempo, a distribuição dos átomos na atmosfera também se altera, pois a estrutura da atmosfera é influenciada por alguns fatores adicionais. O mais importante é que o movimento da deslocação pelo cristal tende a atrair para a atmosfera átomos adicionais de soluto. Ao mesmo tempo, um número correspondente de átomos de soluto deve deixar a atmosfera, no sentido oposto ao do movimento. Nesse processo, pode-se considerar que o movimento da deslocação pelo cristal tende a realinhar os átomos de soluto, situados logo acima do seu plano de escorregamento, para posições abaixo do plano. A atmosfera associada a uma deslocação em movimento é então um conceito dinâmico, mas sua existência tem grande influência sobre a movimentação da deslocação. A interação entre átomos de soluto da atmosfera e a deslocação torna mais difícil a sua movimentação; um acréscimo na tensão aplicada deve ocorrer para que a deslocação se mova. A tensão de arraste, devida à atmosfera da deslocação, é então uma das componentes importantes da tensão de deformação plástica de um metal⁽⁴⁾.

O limite de escoamento definido, que reaparece com o envelhecimento após deformação conforme Figura 3.1, está também associado à formação de atmosferas de

átomos de soluto em torno das deslocações. As fontes de deslocações, que eram ativas no processo de deformação pouco antes do corpo-de-prova ser descarregado, são ancoradas em consequência do processo de envelhecimento. Como os átomos de soluto devem difundir-se no reticulado para se acumularem em torno das deslocações, o reaparecimento do limite de escoamento definido é uma função do tempo. Ele depende também da temperatura, pois o coeficiente de difusão do átomo de soluto aumenta com o aumento desse parâmetro. Quanto mais elevada a temperatura, mais rapidamente o limite de escoamento definido reaparecerá. Ele não é observado em ferro e aços ensaiados a temperaturas elevadas (acima de aproximadamente 400°C), o que é explicado pela tendência de diluição das atmosferas das deslocações com o aumento da temperatura⁽⁴⁾.

A Figura 3.2 ilustra de maneira simultânea as influências do tempo e da temperatura em um aço de ultra baixo teor de C⁽⁵⁾. Nota-se que o envelhecimento se intensifica com o aumento das duas variáveis, e que ocorre em dois estágios distintos: o primeiro, relacionado com o ancoramento das deslocações, descrito por Cottrell, o segundo, descrito pelo mesmo ancoramento, promovido por átomos de soluto advindos da dissolução de carbonetos⁽⁶⁾.

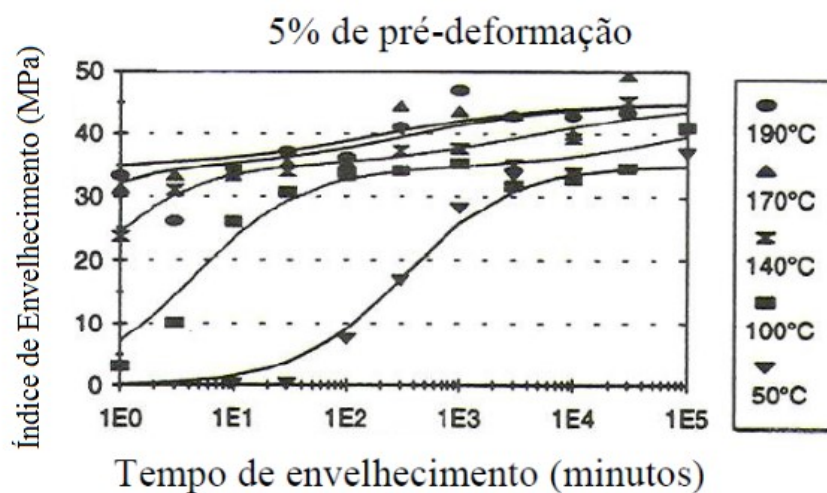


Figura 3.2 – Efeitos do tempo e da temperatura no envelhecimento após deformação de um aço baixo C⁽⁵⁾.

3.3 O Efeito da Composição Química

Duas classes de elementos podem ser distinguidas em conexão com o envelhecimento por deformação^(7,8). A primeira delas é a classe dos intersticiais (C e N) que são os responsáveis diretos pelo envelhecimento. Estes elementos são tão mais efetivos em causar envelhecimento quanto maior sua solubilidade na ferrita, maior sua difusividade e maior severidade no bloqueio às deslocções. À segunda classe, a dos substitucionais, pertencem àqueles elementos que podem afetar o processo por alterar a concentração ou mobilidade dos átomos intersticiais que causam o envelhecimento⁽⁹⁾.

3.3.1 Intersticiais Carbono e Nitrogênio

As Figuras 3.3 e 3.4 mostram a solubilidade e o coeficiente de difusão destes elementos na ferrita. A Figura 3.3 apresenta o equilíbrio entre C e N com seus respectivos precipitados. Fe_{16}N_2 é um composto metaestável obtido por têmpera a baixa temperatura das ligas ferro-nitrogênio⁽⁷⁾.

Em temperaturas elevadas ele se decompõe para formar Fe_4N mais estável que o Fe_{16}N_2 . Ambos são altamente metaestáveis com respeito ao nitrogênio gasoso à pressão de 1 atmosfera, mas o Fe_4N não se decompõe a uma velocidade apreciável, de maneira que o equilíbrio na faixa de temperatura de interesse pode ser negligenciado. O composto de equilíbrio nas ligas ferro-carbono é a cementita (Fe_3C), bem mais estável que Fe_4N , que influencia decisivamente na diferença de comportamento entre carbono e nitrogênio frente ao envelhecimento por deformação.

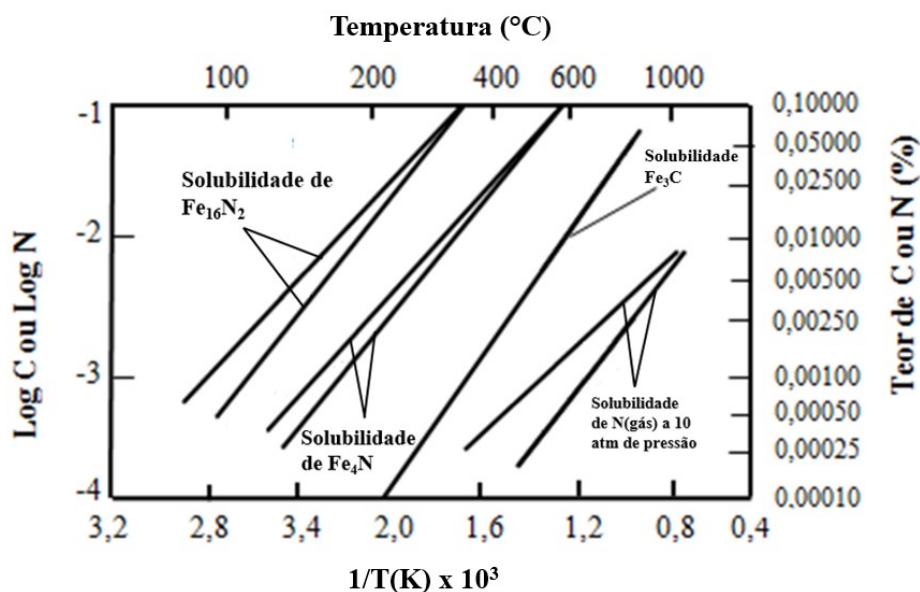


Figura 3.3 - Solubilidade do carbono e nitrogênio na ferrita⁽⁷⁾.

Pela Figura 3.3 pode ser visto que quantidades de nitrogênio em solução sólida superiores àqueles teores normalmente encontrados nos aços (0,002 a 0,01%) só são obtidos no resfriamento em temperaturas entre 1500 e 300°C. Abaixo dessa temperatura a mobilidade do nitrogênio é restrita e é provável que uma parte do nitrogênio fique retida em solução sólida supersaturada. A solubilidade, extrapolada no diagrama para a temperatura ambiente, é algo em torno de 10^{-4} a 10^{-5} % em peso, mas é pouco provável que esta concentração de equilíbrio seja aproximada, mesmo em resfriamento muito lento.

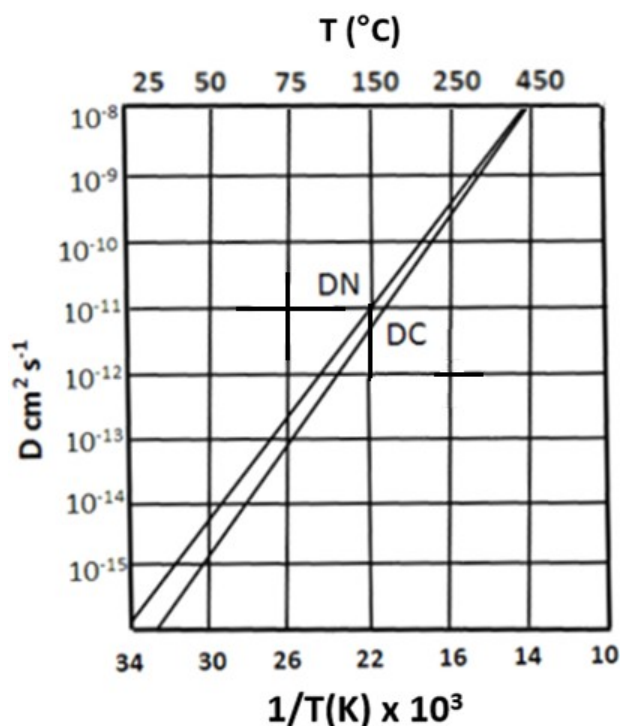


Figura 3.4 - Coeficiente de difusão do nitrogênio (DN) e do carbono (DC) na ferrita⁽⁷⁾.

Conforme pode ser notado na Figura 3.4, a difusividade dos elementos C e N é bastante semelhante e, sob este ponto de vista, ambos devem ter efeitos similares no envelhecimento por deformação a partir do aumento da temperatura.

Desde que é pouco provável que o nitrogênio se precipite livremente mesmo em resfriamento lento, e o fato de poder se redissolver após trabalho a frio, sugere que o efeito desse elemento em causar envelhecimento por deformação não deva ser muito dependente do tratamento térmico anterior⁽¹⁰⁾, o mesmo não acontecendo com o carbono. A maior estabilidade do Fe_3C em relação ao Fe_4N torna o envelhecimento pelo carbono redissolvido das partículas de cementita pouco intenso, e o mesmo só é efetivo quando o carbono é deixado em solução por têmpera ou por resfriamento lento, na ausência de núcleos para a ocorrência de precipitação, mostrando assim a influência desse elemento no envelhecimento a partir do tratamento térmico anterior.

Conforme estudos de Baird⁽⁷⁾, teores de nitrogênio em torno de 0,0001% produzem envelhecimento detectável e entre 0,001 e 0,002% produzem envelhecimento severo. Valores acima destes, têm efeito adicional desprezível. Conforme Figura 3.5, estes teores são também confirmados para o carbono, e a análise

da Figura 3.3 mostra que, em condições de equilíbrio, a solubilidade do carbono cai abaixo daqueles valores estipulados como suficientes para causar envelhecimento a temperaturas abaixo de 200°C.

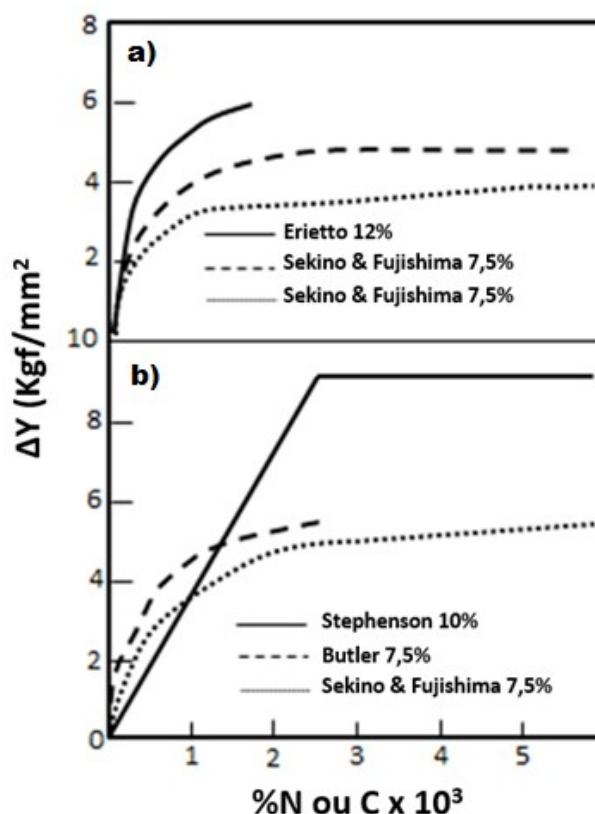


Figura 3.5 - Efeito do (a) teor de nitrogênio em solução (b) teor de carbono em solução na mudança do limite de escoamento, ΔY , a partir de pré-deformações⁽⁷⁾.

Apesar do envelhecimento pelo carbono ser considerado efetivo levando-se em conta o diagrama de equilíbrio em temperaturas iguais ou maiores que 200°C, a regra geral mais comumente aceita é que para temperaturas inferiores a 100°C o envelhecimento é devido quase que exclusivamente ao nitrogênio e que, para temperaturas superiores a 100°C, este é devido ao carbono. Esta afirmação se baseia no fato de que se o resfriamento for conduzido de maneira lenta e na ausência de núcleos para a precipitação, uma maior quantidade de carbono pode ficar retida em solução sólida supersaturada e, mesmo havendo alguma precipitação, o precipitado

denominado carboneto ϵ pode redissolver para produzir envelhecimento por deformação.

A quantidade de carbono em solução sólida intersticial é também fortemente afetada pela temperatura de recozimento e pelos teores totais de carbono e nitrogênio^(11,12). A Figura 3.6 mostra os resultados de amostras recozidas a 720°C.

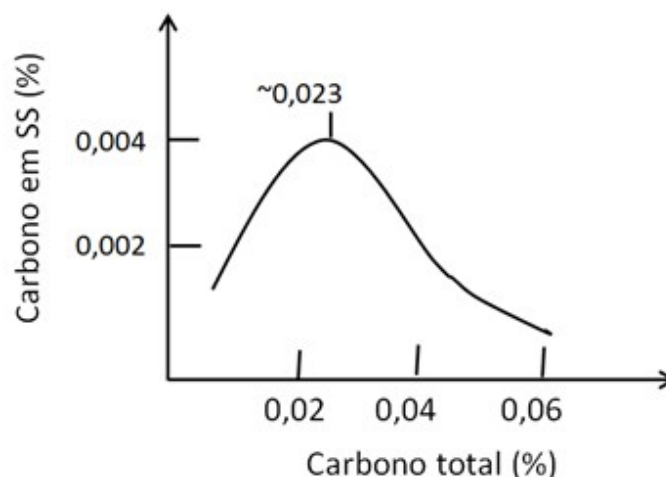


Figura 3.6 - Relação entre carbono total e carbono em solução sólida intersticial⁽¹²⁾.

O máximo da curva é obtido para um teor de carbono total em torno de 0,02%, que é o teor onde a microestrutura ainda é inteiramente ferrítica na temperatura de tratamento. Isso significa dizer que o teor de carbono em solução sólida intersticial à temperatura ambiente, é função do teor de carbono em solução na temperatura de tratamento e da quantidade de cementita presente, que por sua vez é função do teor de carbono total do aço. Se o teor de carbono total é aumentado mantendo-se a mesma temperatura de tratamento, a presença de cementita irá funcionar como núcleos para a precipitação do carbono durante o resfriamento, o que diminui a quantidade de carbono em solução sólida intersticial à temperatura ambiente. A presença de nitrogênio em solução sólida também eleva a quantidade de carbono em solução sólida, possivelmente pelo fato do nitrogênio, ao ocupar sítios intersticiais, dificultar a difusão do carbono⁽¹¹⁾.

Os efeitos da quantidade de elementos em solução sólida intersticial no envelhecimento podem ser evidenciados por ensaios de fricção interna^(13,14,15), ensaios de resistividade elétrica^(13,16) e pela diferença de potencial termoeletrônico^(14,17,18,19).

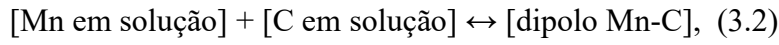
Nos aços, os interstícios entre os átomos de ferro nas direções $\langle 100 \rangle$ se expandem ou contraem, conforme a tensão aplicada⁽⁴⁾. Em um sistema submetido à vibração, o campo de tensões se altera durante cada ciclo, e assim, um determinado interstício primeiramente dilata-se e a seguir contrai-se, durante cada ciclo. Espera-se que interstícios adjacentes, situados em diferentes direções $\langle 100 \rangle$ se deformem da mesma maneira, mas de maneira defasada em relação à primeira série de interstícios. Desta forma, átomos de carbono arranjam-se de acordo com a deformação, migrando dos interstícios contraídos para os dilatados⁽⁴⁾. Tal movimentação atômica induzida pela tensão é acompanhada por uma perda de energia, que atinge um máximo para uma certa concentração de carbono, quando a frequência de vibração do metal é próxima da velocidade normal de difusão dos átomos de carbono. No ferro puro à temperatura ambiente, a frequência de vibração máxima é de aproximadamente 1 Hz. Se um determinado aço é posto a vibrar nesta frequência, a perda de energia será proporcional à quantidade de carbono em solução sólida⁽⁴⁾. Tal medição permite determinar apenas a quantidade de carbono dissolvido na ferrita, de forma independente do carbono contido na cementita. O ensaio de fricção interna consiste na medição da perda máxima de energia de vibração do metal, Q_{\max}^{-1} ⁽¹⁴⁾, utilizando-se um pêndulo de torção oscilando à frequência de 1 Hz, a uma dada temperatura. A quantidade de carbono em solução sólida pode ser estimada pela equação

$$[C_{ss}](\%) = K \cdot Q_{\max}^{-1}, \quad (3.1)$$

onde K é o fator que depende do tamanho de grão do metal e da textura do metal.

A resistividade elétrica de um metal aumenta com a presença de elementos intersticiais em solução sólida e deslocamentos no reticulado cristalino⁽¹³⁾, que perturbam a movimentação normal dos elétrons. O teste de resistividade elétrica consiste em medir a diferença de potencial de um circuito elétrico em série, contendo a amostra de teste, conectada a uma resistência padrão e uma fonte de corrente contínua. A resistência padrão é uma amostra idêntica à amostra de teste, porém envelhecida por uma condição de saturação (200°C/2600 s)⁽¹³⁾ do efeito do encontro de elementos intersticiais com as deslocamentos móveis na matriz ferrítica, ou seja, o envelhecimento. Com aceitável aproximação, as alterações máximas na resistividade elétrica observadas após o envelhecimento são usadas para se estimar a quantidade de elementos intersticiais em solução sólida⁽¹⁴⁾. De acordo com Abe et al⁽¹⁶⁾, a existência de um

dipolo elétrico constituído por C e Mn (Mn-C) interfere de forma significativa na quantidade de carbono em solução sólida, de acordo com a equação de equilíbrio



expressa por

$$x/\{y \cdot ([\text{Mn}] - x)\} = \exp(E_{\text{Mn-C}}/kT) \quad (3.3)$$

onde x é a fração molar do dipolo Mn-C, y é a fração molar do carbono em solução, k é a constante de Boltzman, [Mn] é a fração molar de Mn na ferrita e $E_{\text{Mn-C}}$ é a energia de ligação entre um átomo de C com um átomo de Mn. As alterações das frações molares de C e Mn, denotadas por [C] e [Mn] respectivamente, foram calculadas utilizando-se a equação matricial

$$\begin{bmatrix} \Delta \rho_{77K} \\ \Delta(\Delta \rho) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 6.34 \times 10^{-6} & 1.90 \times 10^{-6} \\ 6.7 \times 10^{-7} & 2.26 \times 10^{-6} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta[\text{C}] \\ \Delta[\text{Mn}] \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

onde $\rho_{77K} = 6,34 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m/mol}$ é o valor adotado para contribuição do C em solução, $\rho_{77K} = 1,90 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m/mol}$ é o valor adotado para contribuição do Mn em solução, $\Delta \rho = 6,7 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m/mol}$ é o valor adotado para contribuição do C em solução e $\Delta \rho = 2,26 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m/mol}$ é o valor adotado para contribuição do Mn em solução⁽¹⁶⁾.

A Figura 3.7 descreve de forma esquemática o circuito para medição da diferença de potencial termoelétrico⁽¹⁹⁾.

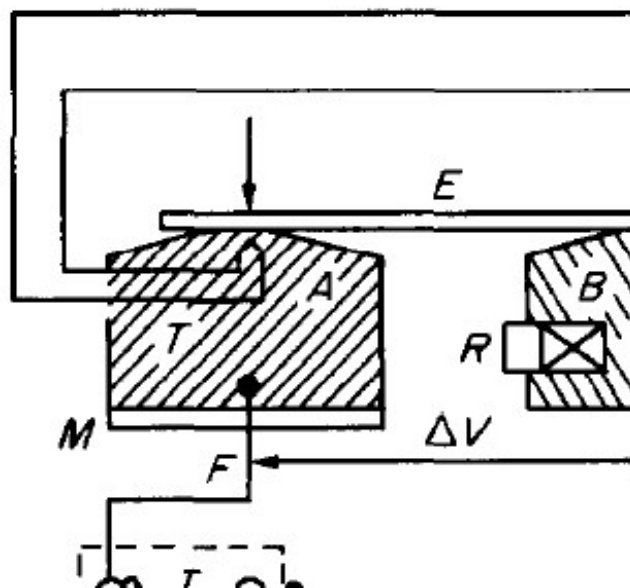


Figura 3.7 – Desenho esquemático de um circuito elétrico para medição de Diferença de potencial termoeletrônico⁽¹⁸⁾.

As extremidades da amostra E são afixadas em 2 blocos de aço isotérmicos A e B, por parafusos isolantes. As temperaturas dos blocos são mantidas a partir de regulagens no módulo refrigerante M e em uma resistência aquecida às temperaturas T e T+ΔT. Cada bloco é ligado por um fio F com um inversor isotérmico I. O metal que constitui os blocos A e B e os fios F servem de referência. Há uma diferença de potencial de origem termoeletrica, determinada por

$$S = \Delta V / \Delta T \quad (3.5)$$

Onde ΔV é a voltagem produzida pela diferença de temperatura entre os dois blocos de ferro puro. O valor de S é afetado pelas imperfeições presentes na estrutura da matriz ferrítica, representadas pela soma das contribuições dos elementos em solução sólida (ss), das deslocacões (d) e dos precipitados (pp), conforme equação (3.6).

$$S = \Delta S_{ss} + \Delta S_d + \Delta S_{pp} \quad (3.6)$$

A contribuição dos elementos em solução sólida é dada por

$$\Delta S_{ss} = \sum P_i \cdot [i]_{ss} \quad (3.7)$$

Onde $[i]_{ss}$ representa a concentração do elemento em solução (% peso) e P_i é um coeficiente que descreve a contribuição desse elemento para a modificação do ΔS do ferro puro.

3.3.2 A Formação da Cementita

A precipitação de cementita, a partir da ferrita supersaturada, ocorre por um processo de nucleação e crescimento⁽⁴⁾. Inicialmente, é necessário que se formem os primeiros cristais de cementita, o que se dá por um processo caracterizado pela combinação de átomos de Fe e C em condições termodinâmicas favoráveis, chamado de *nucleação*. Após este processo, as partículas de cementita crescem como resultado da difusão do carbono da ferrita circunvizinha para as partículas. Este processo é chamado de crescimento. Nenhuma precipitação pode ocorrer até que se inicie nucleação, mas, uma vez iniciada, a solução sólida pode perder seus átomos de carbono de dois modos, tanto pelo crescimento das partículas já formadas, como pela formação de núcleos adicionais. O desenvolvimento da precipitação a uma dada temperatura é mostrado na Figura 3.8⁽⁴⁾, na qual a quantidade de precipitados, em porcentagem com a relação máxima, aparece em função do tempo. Em geral, a precipitação se inicia rapidamente, sendo detectável após um tempo finito t_0 . Este período é chamado de tempo de incubação, que representa o intervalo necessário para a formação de núcleos estáveis e visíveis⁽⁴⁾. A curva mostra também o processo de precipitação terminando lentamente, o que é esperado em vista da perda contínua de soluto pela solução.

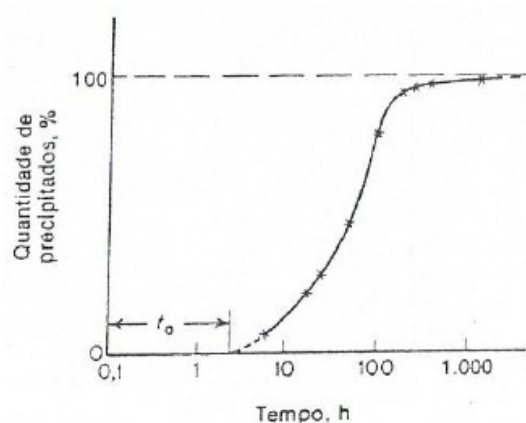


Figura 3.8 – Quantidade de precipitados em função do tempo (h)⁽⁴⁾.

3.3.3 Substitucionais Alumínio e Manganês

O alumínio reage fortemente com o nitrogênio para formar nitreto de alumínio, AlN , na fase austenítica durante a etapa de resfriamento do lingotamento contínuo, impactando posteriormente e de maneira incisiva, nas etapas de recristalização e crescimento de grão. A estabilização do N pelo Al torna os aços resistentes ao envelhecimento à baixa temperatura, mas não elimina a possibilidade do envelhecimento pela estabilização carbono⁽⁷⁾.

Estudos realizados⁽²⁰⁾ sobre o efeito do alumínio em aços baixo carbono mostraram que, embora teores até 0,08% diminuam o envelhecimento por deformação, adições superiores a 0,3% produzem aumento. Esse aumento foi atribuído à diminuição na precipitação de carbonetos decorrente de uma queda na mobilidade do carbono na ferrita.

A influência do tratamento térmico anterior é também importante no controle do envelhecimento⁽²¹⁾, como mostra a Figura 3.9. O material laminado a quente no estado "como laminado", ainda não teve todos os nitretos de alumínio precipitados, enquanto após normalização e consequente precipitação, a resistência ao envelhecimento pelo nitrogênio é sensivelmente melhorada.

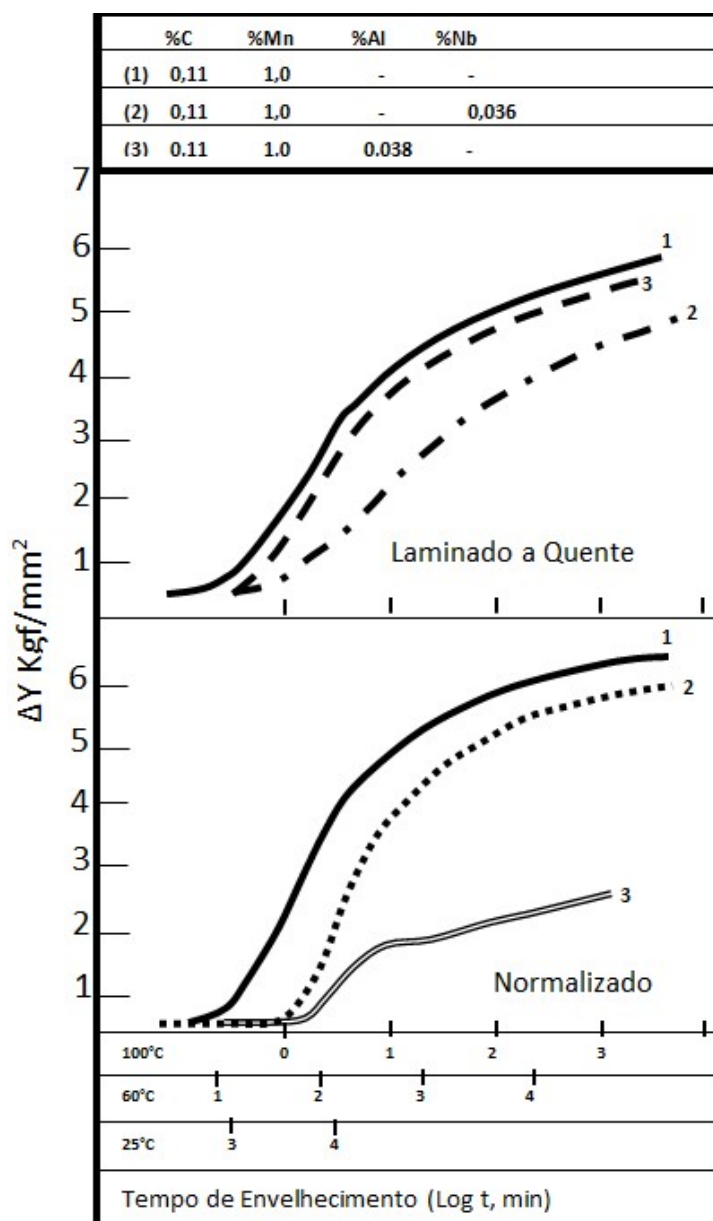


Figura 3.9 - Efeito do tratamento térmico anterior no envelhecimento por deformação para aços contendo Nb e Al. (a) "como laminado" (b) normalizado⁽²¹⁾.

Conforme Mizui e Okamoto⁽²²⁾, aços contendo manganês tendem a possuir menor tendência ao envelhecimento, e a Figura 3.10 é um bom exemplo da influência do manganês no envelhecimento pela presença de elementos intersticiais em solução sólida na matriz ferrítica.

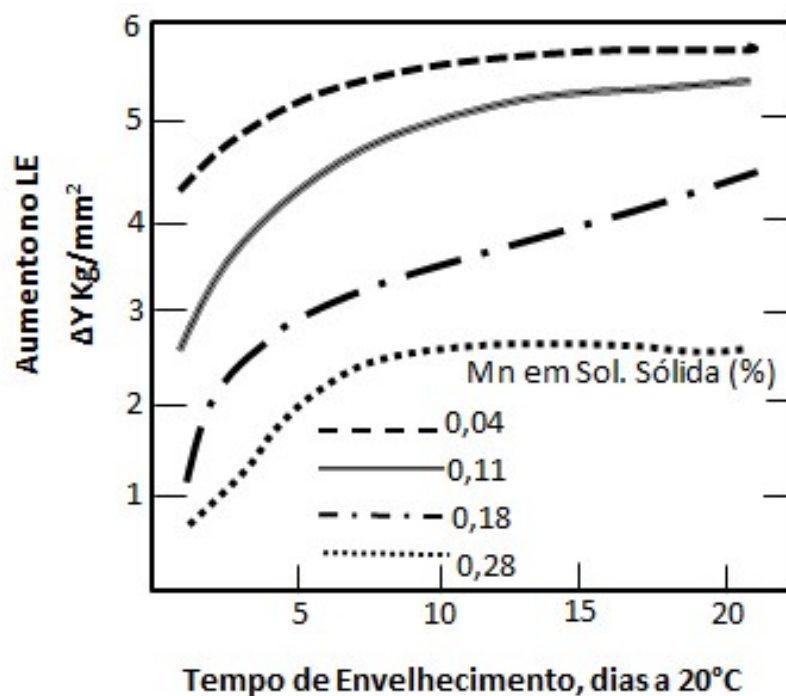


Figura 3.10 - Efeito do teor de manganês em solução sólida no envelhecimento por deformação. Aço efervescente comercial, pré-deformado a 10%⁽²¹⁾.

A razão pela qual o manganês retarda o envelhecimento por deformação já foi atribuída a uma queda na mobilidade do carbono ou nitrogênio na ferrita⁽²³⁾, calculada a partir de medidas da energia de ativação para o envelhecimento. Em estudo recente, Lückl et al⁽²⁴⁾ indica o precipitado MnS como sítio preferencial para a estabilização de N na ferrita, por meio da combinação com o alumínio, ou seja, formando AlN.

Em aços acalmados com alumínio resfriados lentamente⁽¹¹⁾, nos quais o teor de manganês foi variado, comprovou-se o fato de que o aumento no teor de manganês leva a um decréscimo na quantidade de carbono em solução sólida. O mecanismo proposto é a estabilização da cementita pela diminuição da atividade do carbono na mesma, induzida pelo manganês. Esta cementita mais estável não é dissolvida durante o recozimento e funciona como núcleo para a precipitação do carbono durante o resfriamento. O resultado deste estudo⁽¹¹⁾, é mostrado na Figura 3.11, onde d é o diâmetro médio do grão ferrítico.

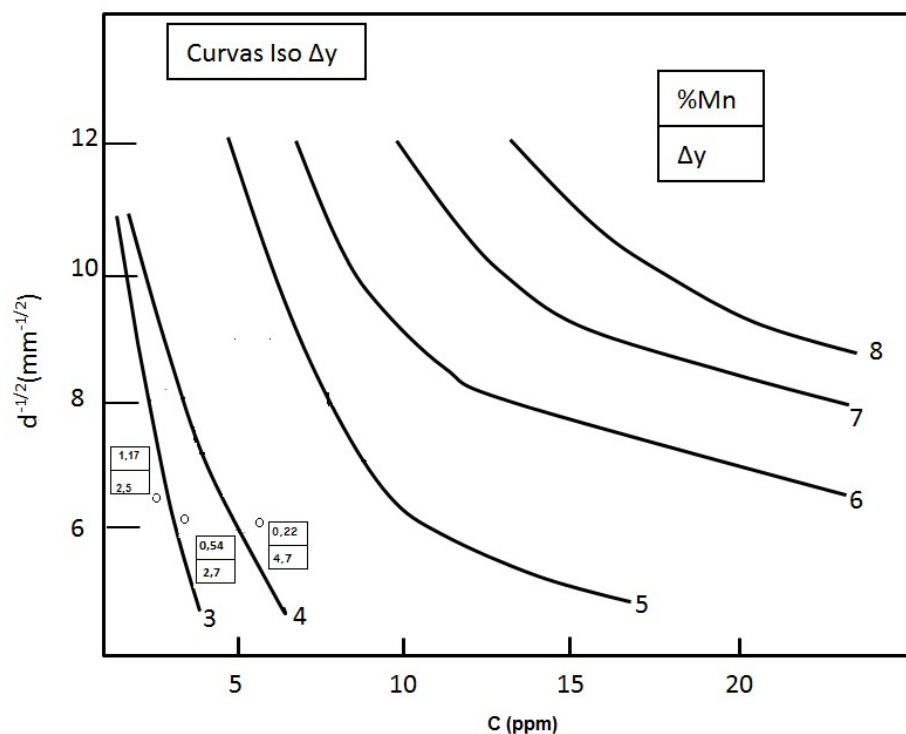


Figura 3.11 – Efeito do Manganês no $\Delta\gamma$ de um aço baixo carbono acalmado ao alumínio⁽¹¹⁾.

3.3.4 A Interação entre Carbono e Manganês

A interação entre C e Mn relacionada com a resistência ao envelhecimento em aços acalmados ao alumínio já foi citada em diversos trabalhos^(16,25,26,27). De maneira geral, sugere-se que o aumento do teor de Mn resulta em um decréscimo da quantidade de carbono em solução sólida na ferrita. O manganês, neste caso, seria um agente estabilizador de cementita, inibindo a solubilidade de carbono durante o processo de recozimento, sendo a cementita um sítio nucleador de carbonetos estáveis. Abe et al⁽¹⁶⁾ indicaram que a presença de dipolos C-Mn origina a precipitação de cementita durante o envelhecimento. Estes autores sugerem a dissolução deste dipolo para a formação do carboneto. A Figura 3.12 mostra a variação da energia de ligação do dipolo C-Mn em função do teor de Mn na ferrita.

Nota-se um decréscimo desta energia de ligação com o incremento do teor de Mn. Atribui-se este decréscimo à precipitação de carbonetos.

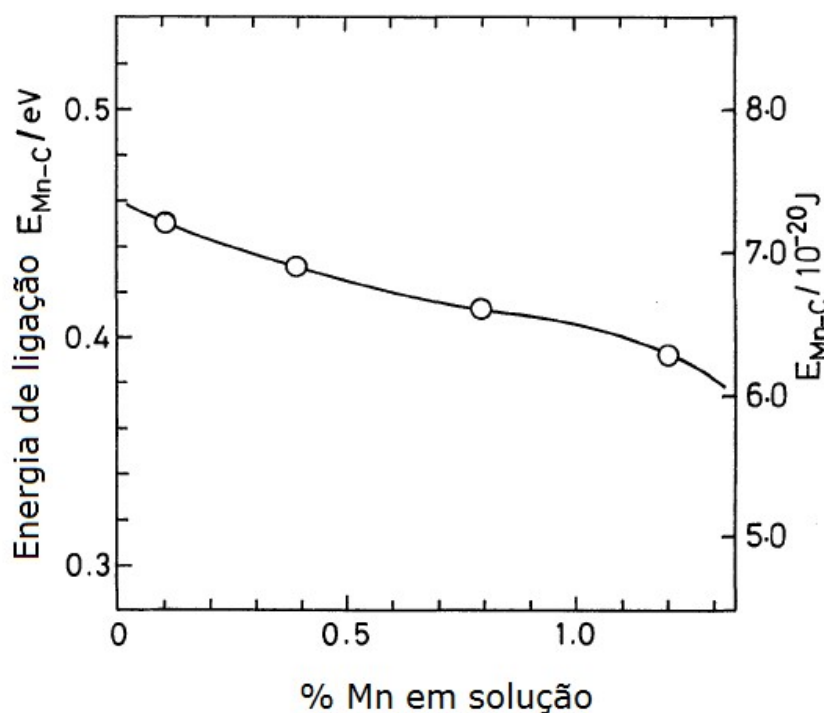


Figura 3.12 – Variação da energia de ligação calculada no dipolo C-Mn a partir do teor de Mn em aços acalmados ao alumínio⁽¹⁶⁾.

Conforme Figura 3.13 (a) e (b)⁽²⁵⁾, aços de baixo carbono com maiores teores de Mn (A2, 0,36%) apresentaram maior tamanho médio de carbonetos (a), da ordem de 5 μ m, resultando em maior resistência ao envelhecimento (b), a partir da utilização de temperaturas de bobinamento na laminação a quente iguais a 720°C.

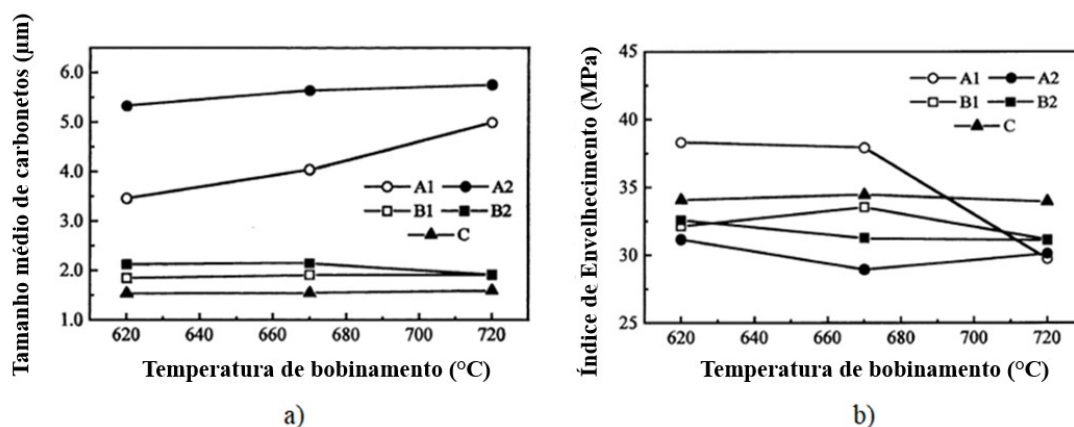


Figura 3.13 – Variação tamanho médio de carbonetos (a), e do índice de envelhecimento (b), a partir da temperatura de bobinamento em aços de baixo teor de carbono⁽²⁵⁾.

Conforme Hayashida et al⁽²⁶⁾, a utilização de temperaturas de encharque de placas na laminação a quente resulta na formação de partículas de MnS maiores que 0,050 μm , tornando-as importantes sítios para precipitação de cementita, o que diminui a quantidade de carbono em solução sólida na ferrita, aumentando assim a resistência ao envelhecimento.

Vasyliiev and Golikov⁽²⁷⁾ concluíram que a energia de ativação da difusão do carbono na ferrita (ΔU) aumenta com a adição de elementos substitucionais, conforme Figura 3.14. Nota-se que, após o cromo, o manganês é o elemento que mais afeta a energia de ativação da difusão do carbono, de acordo com os dados apresentados pelos autores.

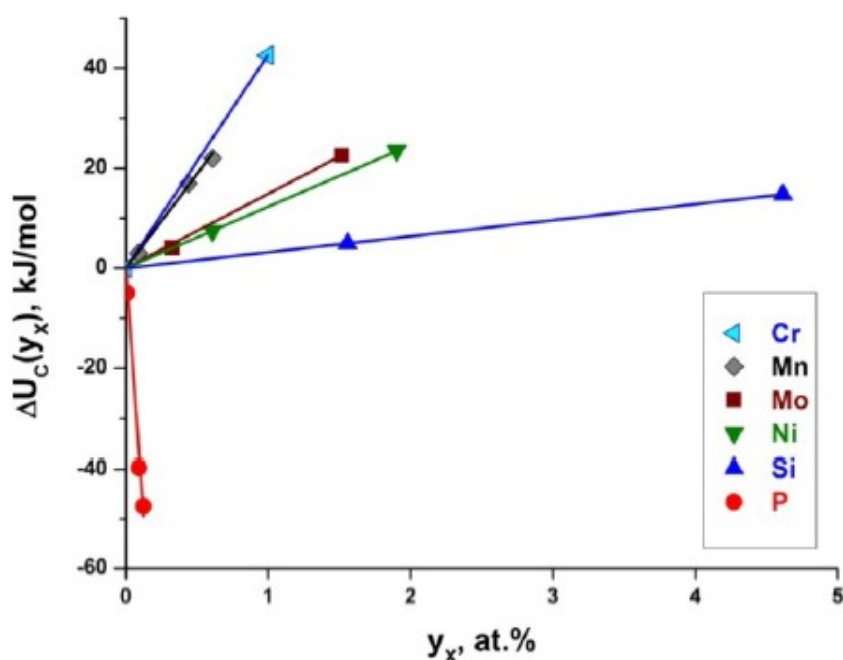


Figura 3.14 – Variação da energia de ativação da difusão do carbono na ferrita a partir da concentração de elementos substitucionais em solução sólida⁽²⁷⁾.

3.3.5 Boro

Aços acalmados ao alumínio de baixo teor de C recozidos continuamente possuem uma elevada tendência ao envelhecimento por deformação⁽²⁵⁾, devido às restritas condições cinéticas de coalescimento de carbonetos durante o processo de recozimento. Sabe-se que, além do C, o N é também um elemento intersticial causador do envelhecimento, cujo principal efeito é o aparecimento das linhas de Lüders⁽²⁸⁾, defeito superficial que inviabiliza a aplicação do aço em peças expostas, tanto no segmento de linha branca quanto no segmento automotivo. A Figura 3.15 (a) mostra a curva tensão-deformação de engenharia em um ensaio de tração de um aço baixo carbono acalmado ao alumínio, onde é percebido o patamar de escoamento, indicando o potencial de envelhecimento, e a Figura 3.15 (b) a foto da imperfeição superficial “flutting”, efeito da aplicação de mesmo aço na presença do patamar.

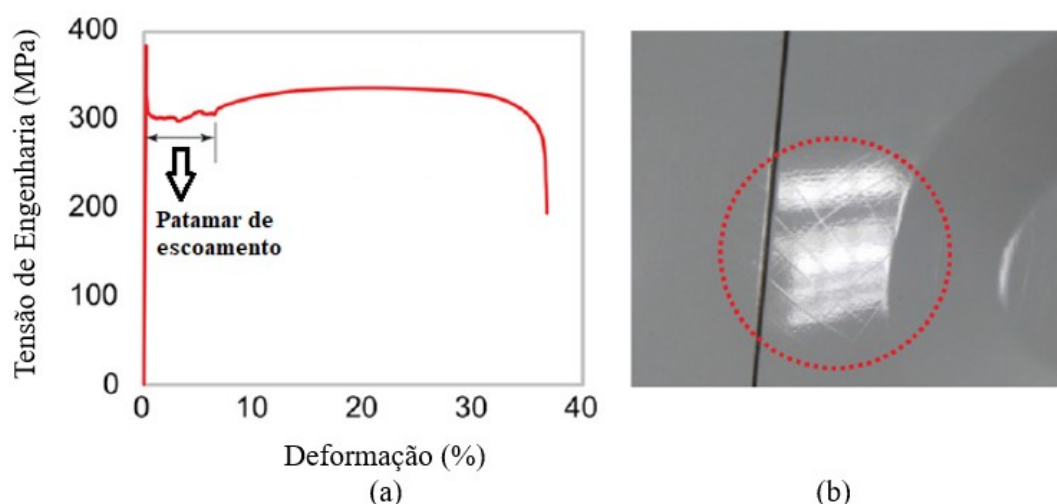


Figura 3.15 – Curva tensão-deformação de engenharia (a) e defeito superficial “flutting” b) ⁽²⁸⁾.

Um método comumente utilizado para elevar a resistência ao envelhecimento destes aços consiste em pequenas adições de boro, com o objetivo de estabilizar o nitrogênio em solução sólida. Para isto é necessário um teor de boro estequiometricamente adequado para a completa estabilização de nitrogênio e em consequência, o aumento da resistência ao envelhecimento por deformação^(25,28,29,30).

Em contrapartida, o excesso de boro eleva a temperatura de recristalização, o que pode resultar em indesejáveis efeitos nas propriedades mecânicas e na estabilidade operacional, por intermédio de rupturas após o processo de soldagem em linhas contínuas, devido a formação de borocarbonetos nos contornos de grão austeníticos⁽³¹⁾.

3.4 O Efeito do tratamento Térmico Anterior

Embora o efeito do tratamento térmico na susceptibilidade ao envelhecimento de qualquer aço dependa marcadamente da composição química, um princípio geral é válido para todas as composições. A priori, qualquer tratamento que aumente a quantidade de carbono e nitrogênio em solução sólida na temperatura de envelhecimento, aumentará a tendência ao envelhecimento por deformação e vice-versa⁽⁷⁾.

De acordo com estudos de Baird⁽²¹⁾ para as ligas ferro-carbono-nitrogênio, o envelhecimento é máximo quando estas são temperadas a partir da faixa de 580 a 720°C e deformadas imediatamente, conforme Figura 3.16.

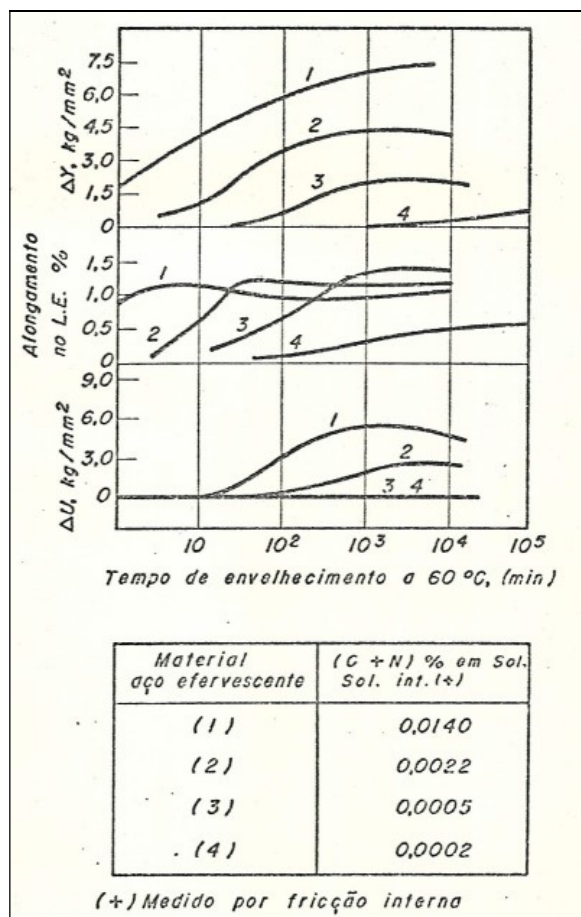


Figura 3.16 - Efeito do (C + N) em solução sólida intersticial avaliado por técnica de fricção interna. Material: aço efervescente, pré-tracionado a 4% em seguida envelhecido a 600°C. As amostras (1) e (2) foram temperadas a partir de altas temperaturas⁽²¹⁾.

Para minimizar o envelhecimento por deformação, uma velocidade de resfriamento lenta pode ser usada levando assim o carbono e o nitrogênio a precipitar⁽⁷⁾. Os trabalhos de alguns autores^(8,32) sugerem no entanto, que esta não é a forma mais efetiva. Uma velocidade baixa leva somente a uma menor supersaturação de forma que as partículas precipitadas são largamente espaçadas e os átomos de carbono e nitrogênio restantes em solução devem difundir através de consideráveis distâncias para precipitar. Se ao contrário o tratamento térmico dá origem a uma maior densidade de núcleos precipitados, a precipitação dos últimos traços de carbono e nitrogênio é favorecida. Foi demonstrado⁽³²⁾ que, para aços onde o nitrogênio foi retirado por um formador de nitretos, a condução do resfriamento por meio da temperatura de transformação de forma acelerada induz uma fina dispersão de

carbonetos, resultando na retirada do carbono restante após subsequente resfriamento. Um outro tipo de tratamento proposto para reduzir o envelhecimento por deformação é temperar a partir de temperaturas em torno de 100°C ⁽³³⁾. Okamoto et al⁽⁸⁾ concluíram que, para os aços baixo carbono onde este elemento é o principal responsável pelo envelhecimento, o tratamento térmico dentro da região intercrítica seguido de resfriamento lento é o mais aconselhável quando se deseja manter maiores teores de carbono em solução sólida⁽⁸⁾, conforme demonstrado na Figura 3.17.

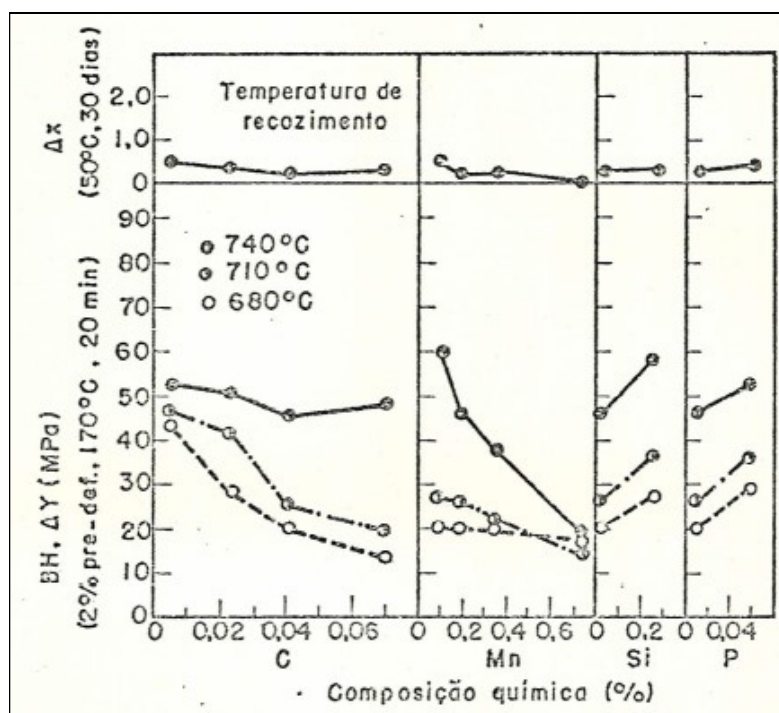


Figura 3.17 - Efeito da composição química e temperatura de recozimento no aumento do limite de escoamento após envelhecimento, para aços resfriados a 80°C/h ⁽⁸⁾.

3.5 O Efeito da Pré Deformação

Conforme Helsen e Hougardy⁽³⁴⁾, o aumento do limite de escoamento inferior com o tempo de envelhecimento, ΔLE_1 , após pré-deformações de 1%, 2% e 5% e envelhecimento a 150°C foi evidenciado na Figura 3.18 para um aço Bake Hardenable, processado via recozimento contínuo, com 0,03% de carbono, 0,016% de silício, 0,25% de manganês, 0,007% de fósforo, 0,0030% de nitrogênio e 0,05% de alumínio. Pode-se observar que o limite de escoamento aumenta em duas etapas. Na primeira etapa um

nível de ΔLE_1 de 20 MPa é alcançado após curto tempo de envelhecimento. Nessa etapa não há influência evidente da pré-deformação. Na segunda etapa há um aumento adicional do limite de escoamento, mas com o aumento da pré-deformação o máximo de ΔLE_1 diminui. Conforme se verifica por comparação com a Figura 3.19, a segunda etapa de envelhecimento é deslocada para tempos mais curtos se a temperatura de envelhecimento é aumentada.

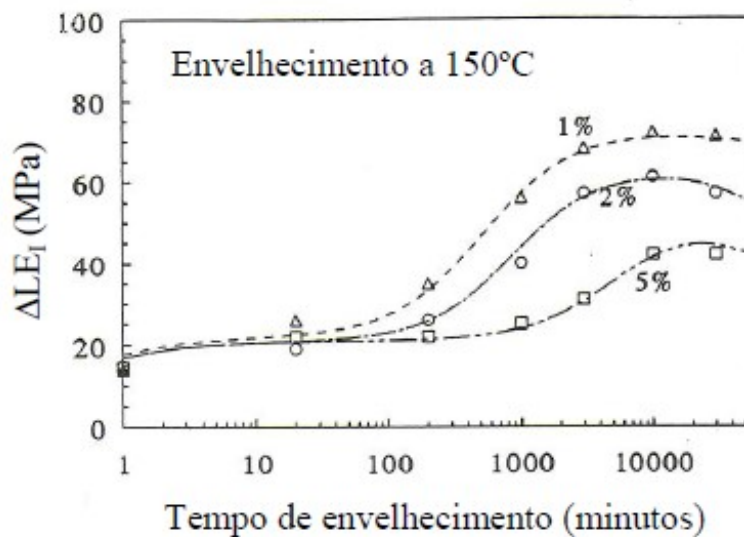


Figura 3.18 – Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após diferentes pré-deformações e envelhecimento a 150°C⁽³⁴⁾.

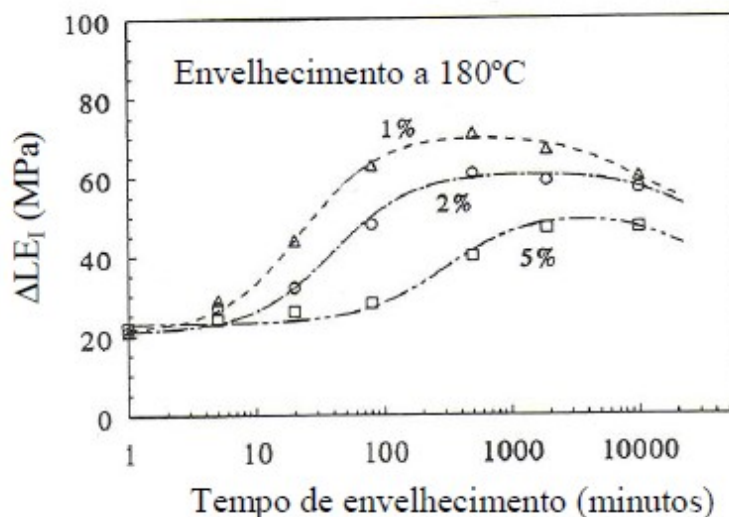


Figura 3.19 – Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após diferentes pré-deformações e envelhecimento a 180°C⁽³⁴⁾.

Nas Figuras 3.20 a 3.22 são apresentados, para o mesmo aço das Figuras 3.18 e 3.19, resultados de experimentos de envelhecimento para diferentes temperaturas (50°C -180°C) após pré-deformações de 1%, 2% e 5%, respectivamente. Para baixas temperaturas, 50°C a 120°C, é notável que a primeira etapa do envelhecimento é significativamente influenciada pelo tempo. Para temperaturas acima de 120°C a primeira etapa é praticamente independente do tempo de envelhecimento. Pode ser observado, também, que, para uma pré-deformação constante, o aumento máximo de ΔLEI é independente da temperatura, para as duas etapas de envelhecimento. Conforme se verifica, para se obter um aumento de ΔLEI de 40 MPa após uma pré-deformação de 1%, um tempo de envelhecimento de 30 min a 170°C é necessário. Esse tempo tem que ser aumentado por um fator de 10 para se obter o mesmo valor de ΔLEI para um envelhecimento a 150°C.

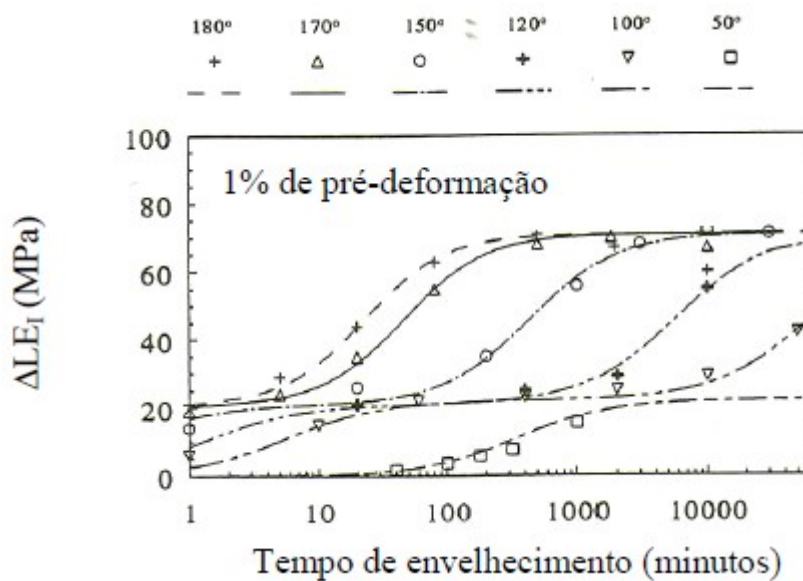


Figura 3.20 – Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após uma pré-deformação de 1% e envelhecimento em diferentes temperaturas⁽³⁴⁾.

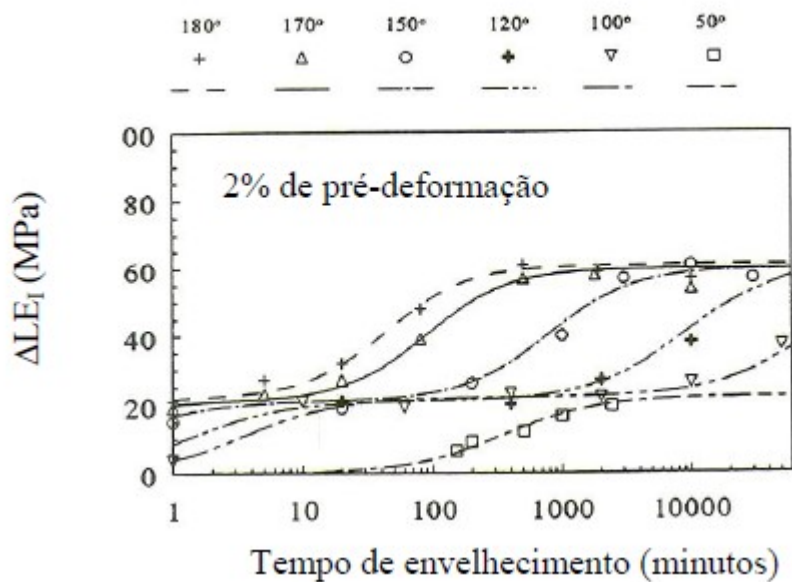


Figura 3.21 – Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após uma pré-deformação de 2% e envelhecimento em diferentes temperaturas⁽³⁴⁾.

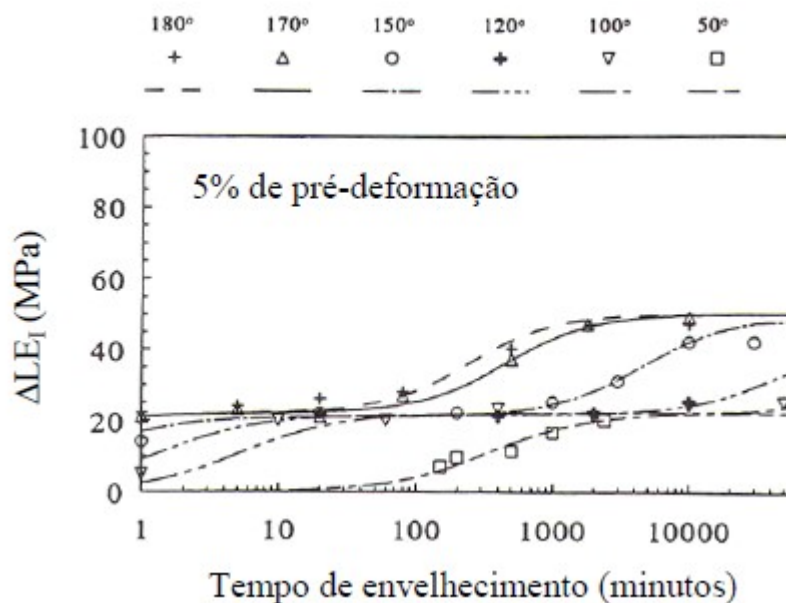


Figura 3.22– Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após uma pré-deformação de 5% e envelhecimento em diferentes temperaturas⁽³⁴⁾.

Conforme Helsen e Hougardy⁽³⁴⁾, uma avaliação quantitativa do aumento máximo no limite de escoamento na primeira e na segunda etapas é apresentada na Figura 3.23. Os símbolos não preenchidos representam o aumento máximo na primeira etapa e os símbolos preenchidos representam o aumento adicional na segunda etapa. A avaliação foi feita para quatro temperaturas de envelhecimento. Para as faixas de temperatura e de pré-deformação investigadas, observa-se que o aumento máximo de ΔLE_1 na primeira etapa é independente da temperatura de envelhecimento e da pré-deformação, como verificado anteriormente. Por outro lado, o aumento máximo de ΔLE_1 na segunda etapa é influenciado pela pré-deformação, sendo independente da temperatura de envelhecimento. Com o aumento da pré deformação, o endurecimento da segunda etapa diminui sensivelmente até uma pré-deformação de aproximadamente 5%, tendendo à estabilização após esse valor.

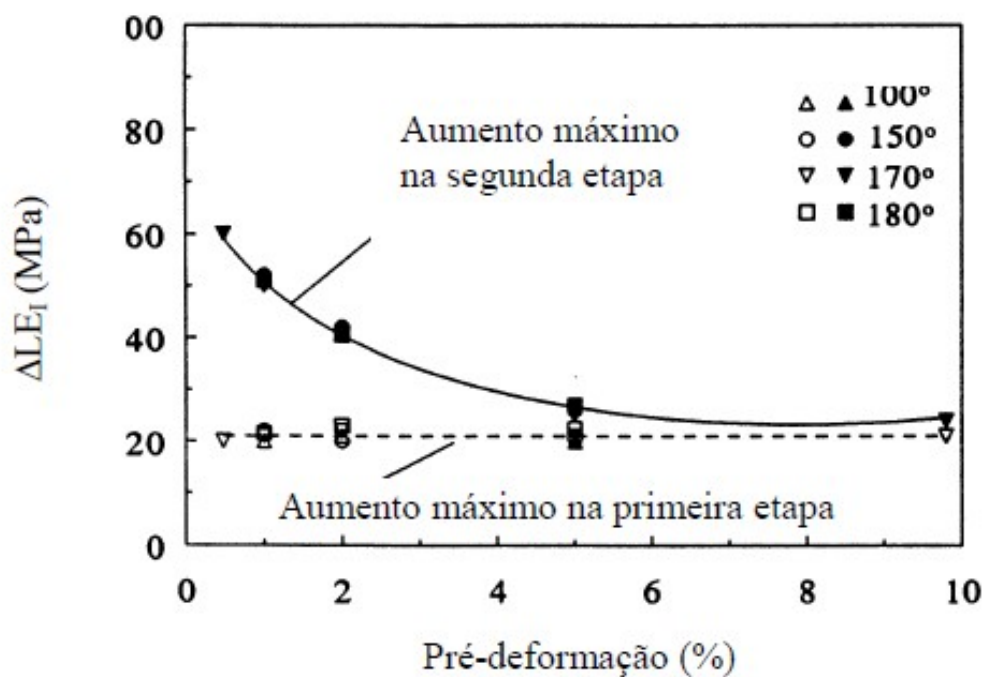


Figura 3.23 – Aumento máximo do limite de escoamento inferior na primeira e na segunda etapas de envelhecimento em função da pré-deformação e da temperatura de envelhecimento⁽³⁴⁾.

De acordo com Elsen e Hougardy⁽³⁴⁾, a primeira e a segunda etapas de envelhecimento após deformação observadas para o aço Bake Hardenable estudado se devem, respectivamente, ao ancoramento das deslocações pelos átomos de carbono que formam as atmosferas de Cottrell ao redor das mesmas e à precipitação de carbonetos coerentes nas deslocações, conforme esquema apresentado na Figura 3.24.

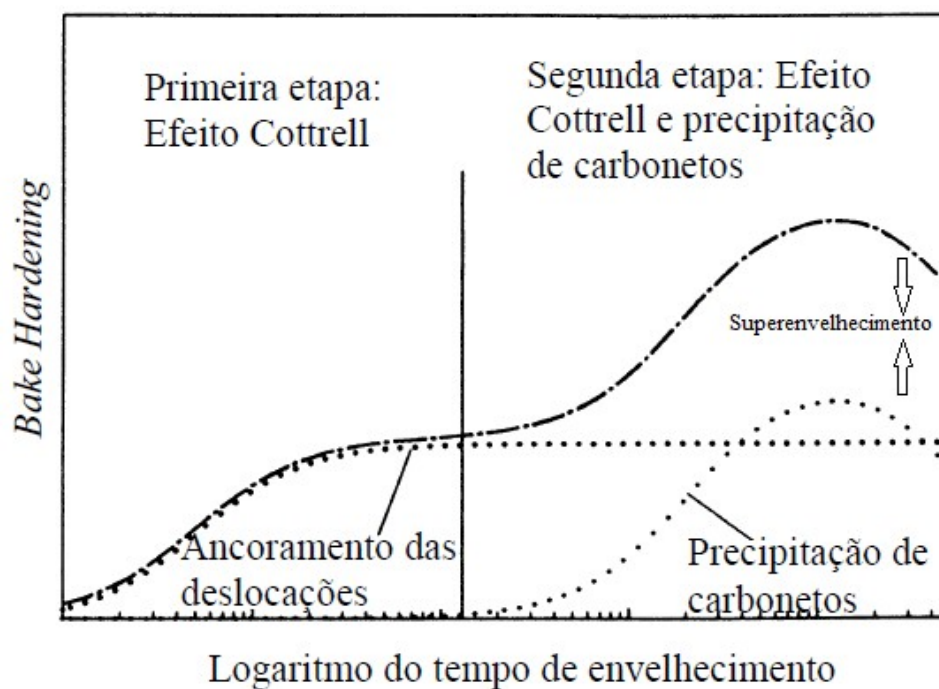


Figura 3.24- Ilustração esquemática do aumento de limite de escoamento devido ao envelhecimento⁽³⁴⁾.

Vale ressaltar que o aspecto mostrado nesta Figura é resultante de dois processos que não interagem e podem se desenvolver independentemente. Entretanto, a superposição das duas etapas poderá ocorrer, conforme Wepner⁽³⁵⁾. Este autor utilizou um aço com teor de C 0,015%, pré deformado no intervalo de 0% a 5%, envelhecido em tempos variáveis a 30°C e submetido ao ensaio de fricção interna. Conforme a Figura 3.25⁽³⁵⁾, os mecanismos de ancoramento das deslocações podem ser unicamente pelas atmosferas de Cottrell, pela precipitação de carbonetos, ou pela coexistência de ambos, em função da pré deformação.

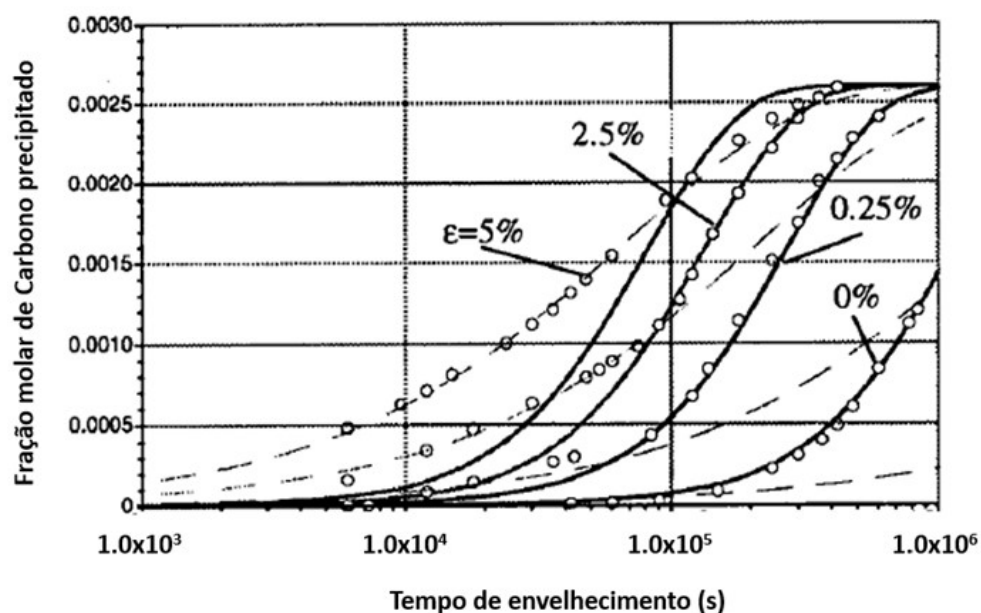


Figura 3.25 – resultados experimentais de Wepner⁽³⁵⁾: simulações para formação de atmosferas de Cottrell (linhas pontilhadas) e precipitação de partículas de cementita (linhas cheias), em função da pré deformação⁽³⁵⁾.

A Figura 3.25 indica que, em um intervalo de pré deformações, mudanças no mecanismo de precipitação acontecem. Em uma pré deformação de 0%, os pontos experimentais de Wepner⁽³⁵⁾ podem descrever com certa exatidão o mecanismo de precipitação proposto por Harper⁽³⁶⁾, indicado pelas linhas cheias na Figura 3.25. Em uma pré deformação de 5%, pode-se deduzir a predominância do mecanismo das atmosferas de Cottrell, indicado nas linhas pontilhadas. Nas curvas intermediárias aos extremos de 0% e 5% de pré deformação, por exemplo, 2,5%, os pontos experimentais indicam que o mecanismo de precipitação substitui as atmosferas de Cottrell a partir de $1,0 \times 10^5$ s.

Nota-se na Figura 3.24 um decréscimo do índice de envelhecimento após um valor máximo na etapa relativa à precipitação de carbonetos. À medida que esta precipitação de carbonetos ocorre na ferrita supersaturada, a elevação do índice de envelhecimento se dá pela formação de precipitados coerentes com a matriz ferrítica⁽⁴⁾, ou seja, os planos do reticulado destes precipitados são coerentes ou alinhados com o plano da matriz, conforme o esquema discriminado na Figura 3.26 ⁽⁴⁾. A Figura 3.26 a) representa uma solução sólida supersaturada de átomos de soluto (círculos escuros) e

uma matriz de átomos claros. A Figura 3.26 b) mostra um precipitado coerente, formado por agrupamento de átomos de soluto.

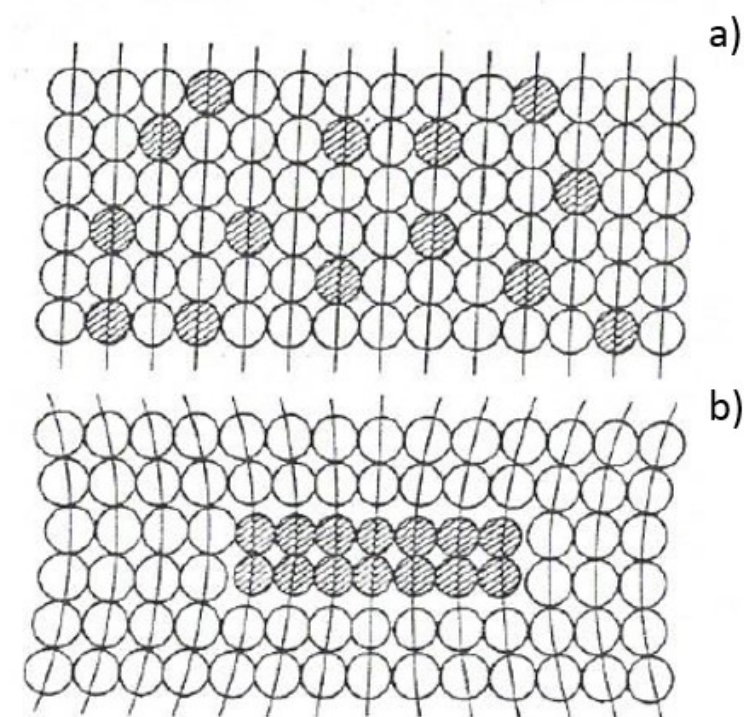


Figura 3.26 - Coerência de precipitados⁽⁴⁾.

De maneira geral, a passagem das deslocções móveis pelos precipitados coerentes promove uma elevação da tensão de escoamento, como se fosse um elemento “cortante” no reticulado do precipitado, conforme Figura 3.27⁽³⁷⁾. No entanto, a taxa de encruamento permanece baixa, uma vez que não há elevação de densidade de deslocções no entorno do precipitado⁽³⁷⁾.

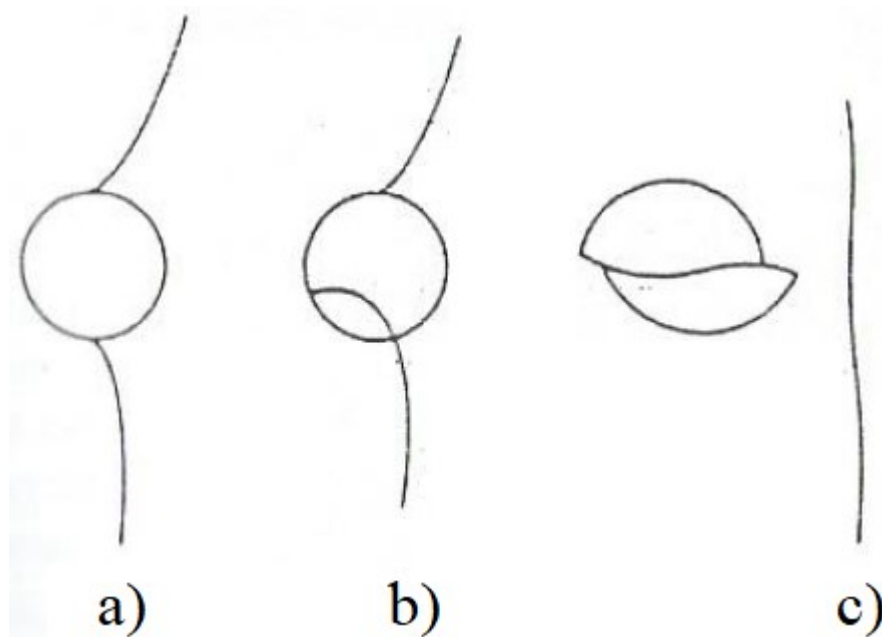


Figura 3.27– Uma deslocação cortando uma partícula⁽³⁷⁾.

A partir do valor máximo do índice BH na Figura 3.24, ocorre uma perda de coerência dos precipitados já existentes⁽⁴⁾, ou seja, os planos do reticulado do precipitado não mais se alinham com os planos da matriz, promovendo uma passagem das deslocações pelos precipitados de maneira mais suave, sem que ocorra o corte da partícula, conforme mecanismo proposto por Orowan⁽³⁸⁾, detalhado na Figura 3.28.

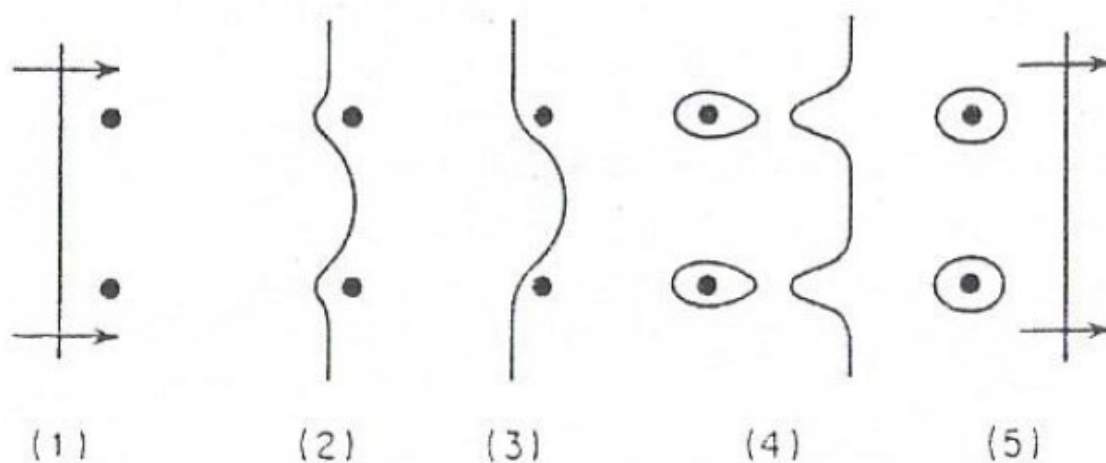


Figura 3.28– Uma deslocação passando por partículas incoerentes⁽³⁸⁾.

Neste caso, a perda de coerência e redução do índice de envelhecimento resulta no *superenvelhecimento*, que ocorre em tempos de tratamento dilatados. Conforme Figura 3.27, existe uma forte tendência de aumento da densidade de deslocamentos no entorno das partículas incoerentes, resultando em uma elevada taxa de encruamento.

A cinética de envelhecimento de um aço ultra baixo carbono, produzido em escala industrial, foi estudada por Baker, Parker e Daniel⁽³⁹⁾. O material utilizado apresentava adições de titânio e nióbio para a estabilização total do nitrogênio e parcial do carbono (0,0021% de carbono, 0,001% de silício, 0,53% de manganês, 0,029% de fósforo, 0,012% de enxofre, 0,047% de alumínio, 0,002% de nitrogênio, 0,006% de nióbio e 0,008% de titânio). O aço foi laminado a quente acima da temperatura Ar3 (945°C), bobinado a 740°C e sofreu uma redução a frio de 75%. Após essa etapa, foi recozido a 820°C, para a completa recristalização da microestrutura, galvanizado por imersão a quente, com posterior tratamento de galvannealed (460°C), e por último foi submetido a uma laminação de encruamento de 1,4% para a eliminação do patamar de escoamento. Os tratamentos térmicos foram realizados entre 60°C e 200°C, para tempos variando entre 1 minuto e 500 minutos, após pré-deformações de 1%, 2% e 5% em tração.

Baker, Parker e Daniel⁽³⁹⁾ observaram dois estágios distintos de envelhecimento. No primeiro estágio foi obtido um aumento máximo do valor BHI de 30 MPa após tratamento a 100°C por 20 min, o qual foi independente da pré-deformação. O segundo estágio ocorreu em temperaturas acima de 170°C, com um patamar de saturação de 40 MPa observado após 100 min de envelhecimento a 200°C, o qual foi observado apenas no material levemente deformado (1% de pré-deformação). Segundo os autores, o primeiro estágio é o resultado do ancoramento das deslocamentos pelos átomos de carbono em solução sólida, enquanto o segundo estágio resulta da segregação continuada de átomos de soluto para as atmosferas já saturadas, levando à formação de clusters e posteriormente de finos carbonetos, os quais oferecem uma resistência adicional ao movimento das deslocamentos ao longo da rede, aumentando, dessa maneira, o valor BH.

Segundo Baker, Parker e Daniel⁽³⁹⁾, o fato da pré-deformação não ter influenciado o primeiro estágio de envelhecimento do aço que eles investigaram se deve à presença de quantidade suficiente de carbono em solução sólida para saturar os campos de tensões das deslocamentos (1 átomo/plano atômico)⁽⁴⁰⁾. Conforme relatado pelos autores supracitados, para o material com 5% de pré-deformação, seriam necessários de 0,25 a 1,2 ppm de carbono em solução sólida para saturar as atmosferas,

ao passo que eles tinham em torno de 8 ppm (resultado determinado por atrito interno). Com relação ao segundo estágio, os autores explicaram a redução do valor BH com a pré-deformação em função da formação de carbonetos nas deslocações. Com o aumento da densidade de deslocações o número de átomos de carbono para saturar as deslocações também aumenta, resultando em menor quantidade de carbono em solução sólida para a formação dos precipitados. Dessa forma, corpos-de-prova com 1% de pré-deformação mostram um pronunciado segundo estágio de envelhecimento a 200°C, enquanto o segundo estágio não é observado para os corpos-de-prova com 5% de pré-deformação e envelhecidos na mesma temperatura.

Na Figura 3.29 são apresentados os resultados dos experimentos de envelhecimento realizados por Snick et al.⁽⁵⁾ em diversas temperaturas (50°C a 190°C) após pré-deformações de 2% e 5%. Os resultados referem-se a um aço Bake Hardenable com 0,039% de carbono, 0,18% de manganês, 0,035% de fósforo, 0,054% de alumínio, 0,0044% de nitrogênio e 0,007% de enxofre, processado industrialmente via recozimento contínuo.

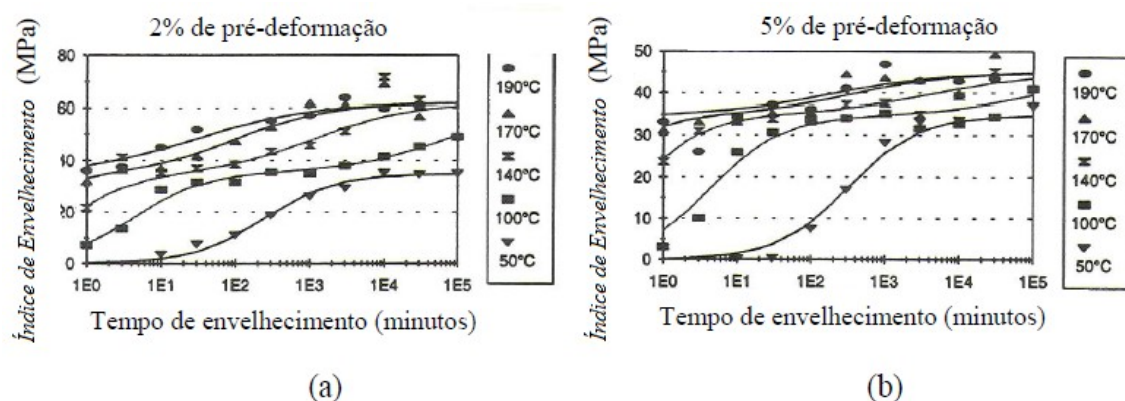


Figura 3.29– Influência do tempo de envelhecimento e da temperatura de envelhecimento no valor BH para pré-deformações de 2% (a), e de 5% (b) ⁽⁵⁾.

De acordo com essa Figura, para a temperatura de envelhecimento de 50°C observa-se apenas um estágio de envelhecimento, ao passo que para temperaturas acima de 100°C verifica-se a ocorrência de um segundo estágio. Conforme relatado por SNICK et al.⁽⁵⁾, o aumento do limite de escoamento no primeiro estágio está associado ao ancoramento das deslocações pelos átomos de carbono, os quais formam as

chamadas atmosferas de Cottrell. O endurecimento total possível nesse estágio foi estimado em 35 MPa para o aço avaliado. Esse valor corresponde ao primeiro platô nas curvas Bake Hardening versus tempo de envelhecimento. Após ter sido atingido esse valor, um aumento adicional de limite de escoamento ocorre devido à formação de clusters de carbono ou carbonetos de transição. No caso do aumento de limite de escoamento devido ao efeito Cottrell, primeiro estágio do envelhecimento, a energia de ativação encontrada por SNICK et al.⁽⁵⁾, de 84 kJ/mol, está de acordo com a energia de ativação para a difusão do carbono na ferrita, a qual se encontra entre 80 kJ/mol e 86 kJ/mol, segundo WERT⁽⁴²⁾. O valor encontrado por Snick et al.⁽⁵⁾ também está de acordo com os resultados obtidos por Segundo Baker, Parker e Daniel⁽³⁹⁾, 76 kJ/mol – 90 kJ/mol. De acordo com a Figura 3.29, o valor máximo de Bake Hardening encontrado no primeiro estágio de envelhecimento, 35 MPa, apresentou-se independente da pré-deformação, assim como observado por Elsen e Hougardy⁽³⁴⁾, Figuras 3.20 a 3.22. Para o endurecimento devido à formação de clusters ou carbonetos coerentes, segundo estágio de envelhecimento, observa-se que o aumento da pré-deformação reduziu o valor máximo de Bake Hardening, para todas as temperaturas avaliadas, efeito que também está de acordo com o trabalho de Elsen e Hougardy⁽³⁴⁾.

Vandeputte e Cooman⁽⁴²⁾ estudaram a cinética de envelhecimento de um aço ultra baixo carbono – UBC (0,0020% de carbono, 0,09% de manganês, 0,045% de fósforo, 0,0030% de enxofre, 0,049% de alumínio, 0,0070% de titânio e 0,0016% de nitrogênio) da classe de 180 MPa de limite de escoamento processado via recozimento contínuo em escala de laboratório. Os corpos-de-prova de tração sofreram pré-deformação entre 1% e 10% e o envelhecimento foi avaliado na faixa de temperatura entre 50°C e 170°C por tempos de até 104 minutos. Conforme relatado pelos autores supracitados, foram observados dois estágios de envelhecimento. O primeiro ocorreu para temperaturas abaixo de 100°C, sendo atingido um valor máximo de aumento do limite de escoamento superior (ΔLEs) de cerca de 30 MPa. Para esse estágio verificou-se que o envelhecimento obedecia a uma lei com $t^{2/3}$ e com uma energia de ativação de $76,5 \pm 2,1$ kJ/mol, o que foi associado à difusão de carbono para as deslocções na matriz ferrítica (75,2 – 92,0 kJ/mol)^(40,41). Verificou-se, também, que o valor máximo de ΔLEs não foi influenciado pela quantidade de pré-deformação, para a faixa avaliada, assim como relatado nos trabalhos de Snick et al.⁽⁵⁾, Elsen e Hougardy⁽³⁴⁾ e Baker, Parker e Daniel⁽³⁹⁾. O segundo estágio, associado pelos autores à formação de carbonetos de baixa temperatura de formação ou clusters de carbono, foi observado para

temperaturas acima de 140°C e para uma pré-deformação de 1%. O aumento máximo observado para ΔLE_s situou-se abaixo de 10 MPa e foi creditado ao baixo teor de carbono em solução sólida, 6 ppm, obtido por medidas de atrito interno em um pêndulo de torção com frequência de 1 Hz. Em trabalho posterior, Vandeputte e Cooman⁽⁴³⁾ estudaram a cinética de envelhecimento devido à precipitação de carbonetos (segundo estágio) para o mesmo aço UBC. Nesse caso, eles utilizaram um maior tempo de encharque (250 s/850°C, contra 60 s/850°C no trabalho anterior) e foi realizada uma têmpera até a temperatura ambiente (no trabalho anterior o aço foi submetido a um tratamento de overaging a 400°C durante 180 s). Com isso foi possível reter uma maior quantidade de carbono em solução sólida (21 ppm). Os experimentos de envelhecimento foram realizados em amostras com 5% de pré-deformação e tratadas na faixa de temperatura entre 45°C e 140°C por diferentes tempos. Foram observados novamente dois estágios de envelhecimento, sendo obtido para o primeiro o mesmo aumento máximo de ΔLE_s , ou seja, 30 MPa, ver conforme Figura 3.30.

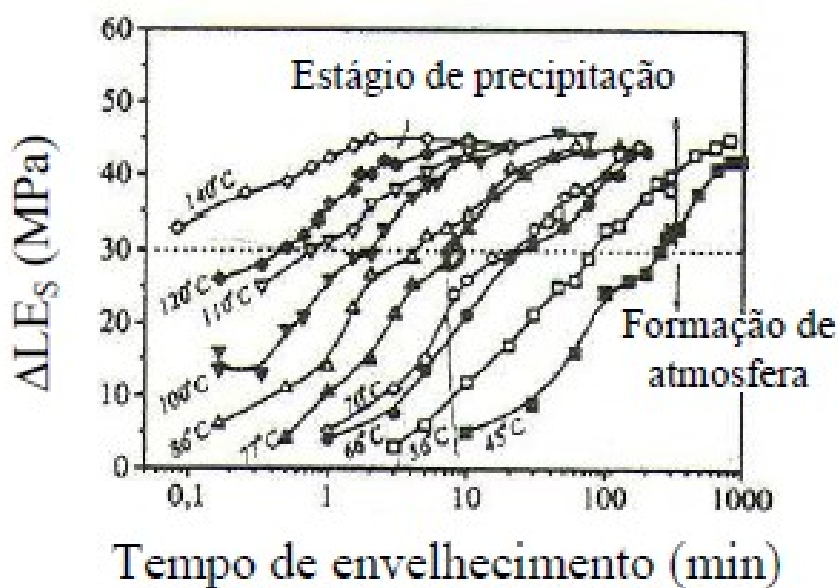


Figura 3.30 – Aumento de ΔLE_s com o tempo de envelhecimento para diferentes temperaturas de envelhecimento e pré-deformação de 5%⁽⁴³⁾.

De acordo com Vandeputte e Cooman⁽⁴³⁾, o segundo estágio de envelhecimento se deve ao carboneto ϵ , o qual se forma nas deslocções acima de 70°C a partir de carbonetos de baixa temperatura de formação ou clusters de carbono que alcançaram um

determinado tamanho crítico, de modo análogo ao que acontece durante o revenimento da martensita. O expoente do tempo encontrado para esse estágio se situou entre 0,42 e 0,48 e a energia de ativação foi de $74 \pm 0,9$ kJ/mol. Energias similares foram relatadas em trabalhos anteriores para a formação do carboneto ϵ em aços baixo carbono, $70,42 \pm 2,89$ kJ/mol⁽¹⁶⁾ e 71,2 kJ/mol⁽⁴⁴⁾.

O valor do expoente do tempo, $m \approx \frac{1}{2}$, encontrado por Vandeputte e Cooman⁽⁴³⁾ para o segundo estágio de envelhecimento, sugere que o fluxo de difusão do carbono é unidirecional, compatível com uma cinética de crescimento de carboneto ϵ em forma de placas, com o fluxo difusivo normal à interface carboneto/matriz. Em trabalho realizado por Zener⁽⁴⁵⁾ foi encontrado um valor de m igual a $\frac{1}{2}$ para a formação do carboneto ϵ na forma de plaquetas nos planos (100) da ferrita. Também foi relatado por Roberts, Averbach e Cohen⁽⁴⁶⁾, considerando um modelo de difusão controlada por gradiente de concentração, que a formação do carboneto ϵ durante o revenimento da martensita obedece a uma lei cinética de $t^{1/2}$. Gonzalez et al.⁽⁴⁷⁾, analisando as variações no limite de escoamento em um aço perlítico envelhecido em altas temperaturas, obtiveram, mediante a utilização da equação de Harper, um expoente do tempo próximo a $\frac{1}{2}$. De acordo com Kemp, Pollard e Bramley⁽⁴⁸⁾, esse valor pode estar associado ao ancoramento das deslocções nas interfaces ferrita-cementita pelos átomos de carbono liberados pela decomposição da cementita, baseando-se no trabalho de Aaron e Kotler⁽⁴⁹⁾, no qual foi mostrado que a decomposição controlada por difusão de um precipitado planar obedece a uma lei cinética com $t^{1/2}$. No caso da dissolução de um precipitado planar o fluxo de difusão do carbono também é unidirecional e normal à interface precipitado/matriz. De acordo com De, Vandeputte e Cooman⁽⁴²⁾, a menor energia de ativação determinada para a etapa de envelhecimento controlada pela precipitação do carboneto ϵ , 74 kJ/mol, em relação à difusão regular do carbono na matriz ferrítica, 80 kJ/mol \sim 86 kJ/mol⁽⁵⁰⁾, pode ser explicada segundo a lei de mais rápido decréscimo de energia livre. Conforme esses autores, após a saturação das atmosferas, *clusters* de carbono começam a se formar em certos pontos nas linhas de deslocções. Esses *clusters* crescem por meio da difusão dos átomos de carbono ao longo dessas linhas, uma vez que elas são trajetórias de alta difusividade. Isso cria regiões empobrecidas em carbono, as quais deveriam ser preenchidas pelos átomos que migram da matriz, assim como no estágio de formação das atmosferas. No entanto, segundo a lei de mais rápido decréscimo de energia livre, $d\Delta G/dt$, ao invés de maior decréscimo de energia livre, ΔG , no lugar da formação de atmosferas ocorre crescimento do carboneto ϵ em forma de plaquetas a partir dos *clusters*. Esse crescimento é controlado pela difusão do

carbono para as plaquetas dos precipitados nas deslocções ao longo das direções $\langle 100 \rangle$, para as quais a energia de ativação para difusão do carbono é menor, uma vez que o módulo de elasticidade na ferrita nessa direção é menor⁽²⁾.

Em trabalho realizado por Vasilyev, Lee e Kuzmin⁽⁵¹⁾ foi obtida uma energia de ativação de 56 kJ/mol para o estágio de envelhecimento creditado à formação de *clusters* e/ou carbonetos de transição para um aço *Bake Hardenable* com 0,002% de carbono, 0,60% de manganês, 0,052% de fósforo, 0,013% de enxofre, 0,03% de alumínio, 0,0006% de boro e 0,0011% de nitrogênio. Esse resultado está de acordo com o valor de energia de ativação determinado por Tapasa, Osetsky e Bacon⁽⁵²⁾ para a migração do carbono ao longo das linhas de deslocções em aresta no ferro α , 51 kJ/mol.

Em resumo, a sequência de envelhecimento, em termos dos valores de m e ΔH , em aços *Bake Hardenable* de baixo e ultra baixo carbono pode ser dividida em estágios, da seguinte maneira: (i) primeiro estágio de envelhecimento devido à formação de atmosferas de Cottrell, para o qual m assume valores até $2/3$ e ΔH é igual à energia de ativação para a difusão do carbono na ferrita e (ii) segundo estágio de envelhecimento associado à formação de *clusters* por difusão unidirecional ao longo das linhas de deslocções com m igual a $1/2$ e ΔH menor do que energia de ativação para a difusão do carbono na ferrita; seguido pelo crescimento dos carboneto ϵ a partir dos *clusters* por difusão unidirecional do carbono na ferrita ao longo das direções $\langle 100 \rangle$.

3.6 Envelhecimento controlado em chapas finas - o fenômeno bake hardenability

No início dos anos 80 a indústria automobilística japonesa começou a utilizar, em painéis externos dos veículos, chapas de aço de baixo carbono que eram dúcteis na conformação mecânica, mas apresentavam acentuado aumento dos limites de escoamento e de resistência após tratamento de cura da pintura na linha de produção⁽⁵³⁾, fenômeno que passou a ser conhecido como Bake Hardenability e que é controlado pelo envelhecimento após deformação.

O emprego desses aços com capacidade de endurecimento na cura da pintura permitiu a utilização de chapas mais finas, contribuindo para a redução de peso dos automóveis. Além disso, a menor deflexão elástica durante a conformação mecânica, devida ao baixo limite de escoamento inicial, reduziu a recuperação elástica (efeito springback) e melhorou o controle dimensional da peça⁽⁵⁴⁾.

Os aços com características de Bake Hardenability, conhecidos, de modo geral, como aços *Bake Hardenable* ou BH, apresentam ainda satisfatória resistência ao envelhecimento à temperatura ambiente, o que se deve ao rigoroso controle da quantidade de elementos intersticiais, especialmente o carbono, em solução sólida durante o seu processamento. O grande campo de aplicação desses aços está em peças como paralamas, portas, teto e capô, uma vez que elas são submetidas a pequenas deformações. Para essas aplicações, o aumento de resistência devido ao encruamento não é suficiente para permitir uma redução da espessura das chapas. Dessa maneira, o endurecimento final por meio da cura da pintura permite a redução desejada da espessura da chapa e, conseqüentemente, do peso do veículo. O aumento de limite de escoamento usualmente obtido está entre 30 MPa e 50 MPa. Na Figura 3.31 é ilustrado esquematicamente o aumento do limite de escoamento após conformação devido ao encruamento (*Work Hardening* - WH) e após o tratamento de cura da pintura (*Bake Hardening* - BH)⁽³⁴⁾.

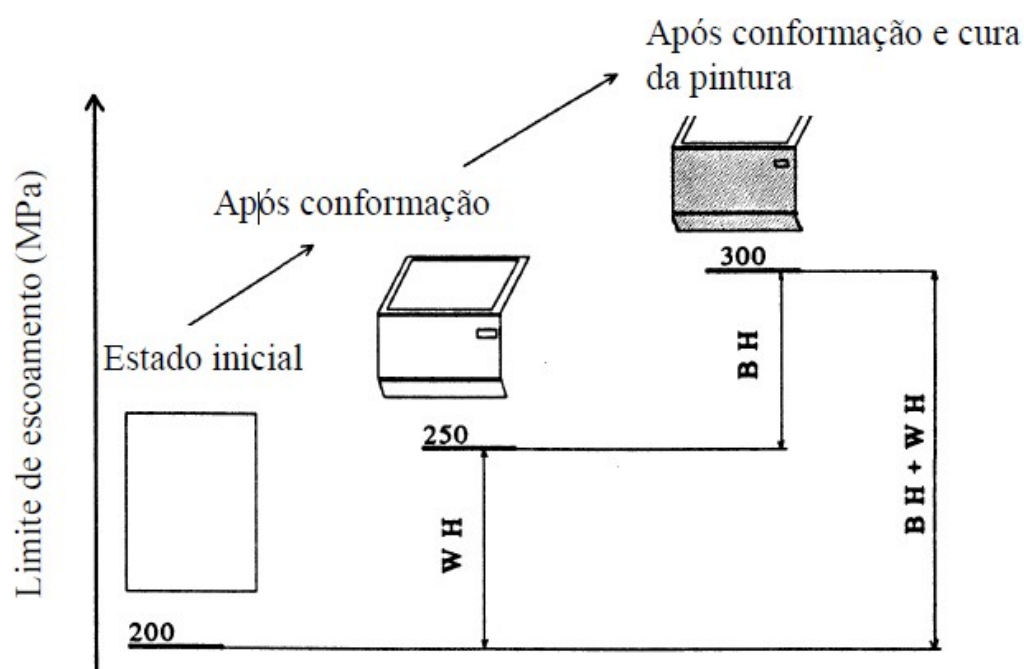


Figura 3.31 - Ilustração esquemática do aumento do limite de escoamento após conformação (WH) e após tratamento térmico de cura da pintura (BH)⁽³⁴⁾.

O índice que mede o incremento de resistência dos aços devido ao fenômeno de *Bake Hardenability* é o “índice *Bake Hardening*” ou valor BH. A determinação desse índice⁽⁵⁵⁾ consiste em deformar plasticamente em 2% o corpo-de-prova de tração, que é a

deformação média em estampagem de painéis; em seguida, descarregar o corpo-de-prova e submetê-lo a um tratamento térmico de envelhecimento que simula as condições de cura da pintura (170°C por 20 minutos) e, posteriormente, ensaiá-lo até a ruptura, como mostrado na Figura 3.32, onde LE_0 é o limite de escoamento original do material (determinado a 0,2% para aços que não apresentam escoamento definido); $T_{2\%}$ é a tensão de fluxo para uma pré-deformação de 2% e LE_s e LE_I são os valores de limite de escoamento superior e inferior, respectivamente, após o tratamento de simulação da cura da pintura⁽⁵⁵⁾. A diferença entre a tensão de escoamento após tratamento térmico e a tensão obtida para a pré-deformação aplicada, corresponde ao índice *Bake Hardening*. O outro índice empregado, conforme comentado anteriormente, é o valor WH que representa o aumento do limite de escoamento devido ao encruamento. De acordo com a norma SAE-J2340⁽⁵⁶⁾, devem ser usadas tensões de engenharia para o cálculo dos valores WH e BH. Além disso, deve ser feita a distinção entre o limite de escoamento superior e o limite inferior na determinação do índice *Bake Hardening*. Ambos os valores podem ser considerados e devem ser diferenciados através das siglas BHs e BHI, respectivamente.

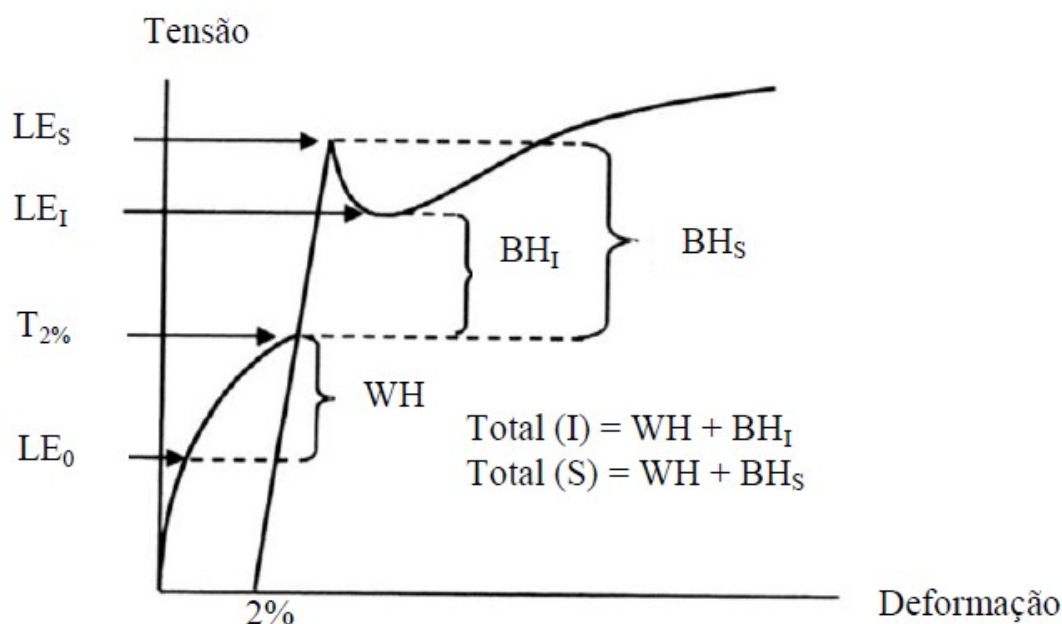


Figura 3.32 – Representação esquemática do teste *Bake Hardening*⁽⁵⁶⁾.

A determinação da susceptibilidade ao envelhecimento à temperatura ambiente de aços *Bake Hardenable* é feita geralmente por meio do índice de envelhecimento acelerado ou *Aging Index* (AI) e também por meio do parâmetro YP-EL (extensão do patamar de escoamento). Os corpos-de-prova utilizados para a determinação do *Aging Index* sofrem

uma pré-deformação de 8% em tração e, logo após ser retirada a carga, são aquecidos a 100°C por 1 h. Terminado o tratamento térmico, os corpos-de-prova são novamente ensaiados até a ruptura⁽⁵⁷⁾. O índice de envelhecimento é calculado por meio da diferença entre o limite de escoamento inferior após o envelhecimento e a tensão de fluxo correspondente à pré-deformação de 8%, conforme ilustrado na Figura 3.33. De acordo com o trabalho realizado por Tanikawa, Hosoya e Koike⁽⁵⁷⁾, aços *Bake Hardenable* que apresentam valores de índice de envelhecimento inferiores a 30 MPa podem ser considerados praticamente não envelhecíveis à temperatura ambiente. Esses autores trabalharam com aços de ultra baixo carbono (0,0016% a 0,0038%) submetidos a reduções de encruamento de 1,4% a 1,6%.

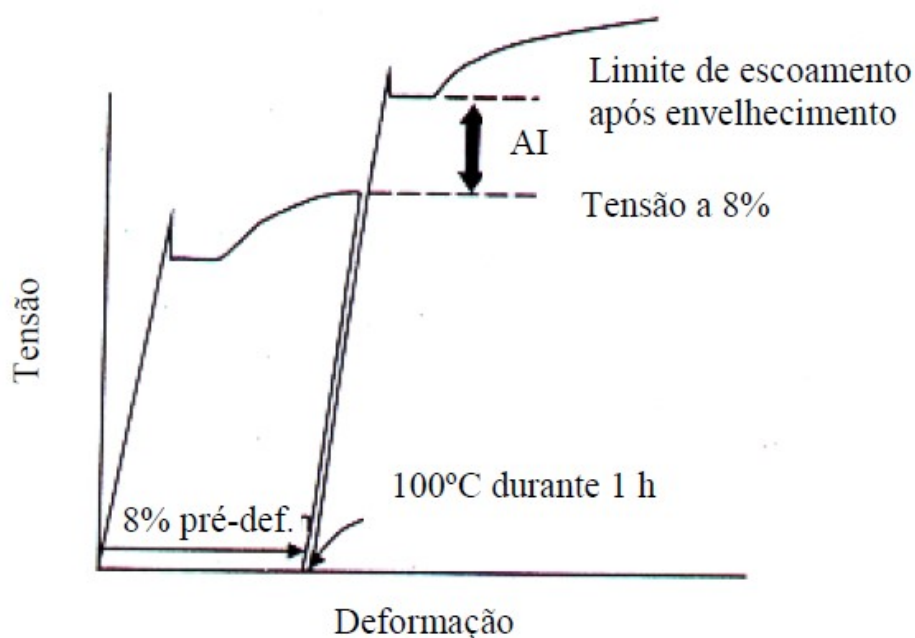


Figura 3.33 - Ensaio de envelhecimento acelerado⁽⁵⁸⁾.

3.7 Cinética de envelhecimento após deformação

Do ponto de vista da cinética de envelhecimento associada com a presença de solutos intersticiais, como no caso de aços baixo carbono, o modelo proposto por Cottrell e Bilby⁽¹⁾, em 1949, é geralmente aceito como conceitualmente correto⁽²⁾. De acordo com esse modelo, o processo de envelhecimento começa com a formação de atmosferas de átomos de intersticiais em torno das deslocamentos e a migração desses átomos em direção às deslocamentos ocorre sob a ação de seus campos de potencial

elástico. No entanto, esse modelo não leva em consideração os efeitos do fluxo de difusão dos átomos intersticiais da atmosfera para a matriz ferrítica e a saturação do potencial elástico, efeitos que deveriam ocorrer quando a atmosfera de solutos se aproxima da saturação. Desse modo, espera-se que o modelo seja válido para descrever o envelhecimento apenas para os estágios iniciais de formação da atmosfera.

O número de átomos de soluto que atingem a linha da deslocação por comprimento unitário no tempo t foi calculado por Cottrell e Bilby⁽¹⁾ como:

$$n(t) = \alpha n_0 \left[\frac{ADt}{kT} \right]^{2/3} \quad (3.8)$$

onde α é uma constante adimensional (≈ 3), n_0 é a concentração inicial de soluto na matriz, A é uma constante que define a intensidade da interação soluto-deslocação, D é o coeficiente de difusão do intersticial na matriz, k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K) e T é temperatura de envelhecimento, em graus Kelvin.

Diversos pesquisadores^(58,59), utilizando técnicas como atrito interno e resistividade elétrica, observaram que a migração de solutos para as deslocações de fato obedecia a uma lei de $n(t) \propto t^{2/3}$, pelo menos nos estágios iniciais do processo. Como a presença de soluto nas deslocações implica em um aumento da resistência mecânica, mediu-se também, diretamente, a cinética de endurecimento do cristal. Surpreendentemente, observou-se que as mudanças no limite de escoamento devidas ao envelhecimento seguiam um padrão equivalente^(60,61). Essas observações conduziram os pesquisadores a considerarem a seguinte relação de proporcionalidade entre as mudanças no limite de escoamento e a quantidade de soluto que se deposita nas deslocações:

$$\Delta LE \propto \alpha n_0 \left[\frac{ADt}{kT} \right]^{2/3} \quad (3.9)$$

A equação proposta por Cottrell e Bilby⁽¹⁾ foi modificada por Harper⁽³⁶⁾, numa tentativa de estender a sua aplicabilidade, fazendo a suposição de que a taxa de migração de soluto é proporcional à sua fração remanescente em solução. Essa suposição considera o efeito do empobrecimento de soluto na matriz durante o processo de envelhecimento e leva à equação de Harper, equação 3.10, que relaciona W , fração de soluto segregada para as deslocações em um tempo t , com a densidade de

deslocações (L). No entanto, Harper⁽³⁶⁾ também não considerou o fluxo de difusão contrário para a matriz e a saturação do potencial elástico, e, dessa forma, a equação 3.3 também só descreve os estágios iniciais do envelhecimento.

$$W = 1 - \exp \left[-3L \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/3} \left[\frac{ADt}{kT} \right]^{2/3} \right] \quad (3.10)$$

As limitações e simplificações dos modelos descritos anteriormente têm sido apontadas por vários autores^(62,63,64) e discutidas em detalhes em revisão feita por Baird⁽⁷⁾, onde é enfatizado que os desvios observados em relação aos modelos de Cottrell e Bilby⁽¹⁾ e de Harper⁽³⁶⁾ podem estar associados com a formação de precipitados nas deslocações ou na matriz, especialmente em ligas ferro-carbono e ferro-nitrogênio temperadas. Entretanto, em ligas resfriadas lentamente e em algumas ligas temperadas, mesmo quando a precipitação ocorre, se ela ocorre após a formação da atmosfera, a equação de Harper fornece uma descrição adequada da cinética de envelhecimento até quase a saturação do fenômeno. De acordo com Burke⁽⁶³⁾, essas observações implicam que muitos processos de envelhecimento inicialmente envolvem a formação de atmosferas de intersticiais em torno das deslocações seguida pela nucleação de precipitados ao longo das linhas de deslocações, os quais crescem pela incorporação de átomos intersticiais capturados pelas atmosferas e transferidos para os precipitados pela rápida difusão ao longo das linhas de deslocação. Uma vez que a formação de atmosferas por meio de difusão de átomos no volume do material sob gradientes de potencial elástico é a etapa mais lenta envolvida no processo e considerando que a precipitação impede o fluxo de difusão de retorno para a matriz, a cinética de envelhecimento pode, na maioria dos casos, ser corretamente descrita pela equação de Harper. A equação de Harper tem sido empregada na sua forma generalizada, ou seja, a equação 3.11, para descrever o envelhecimento não só em aços baixo carbono, mas também em aços com alto teor desse elemento. Nessa equação, Y é a fração envelhecida, dada por $(LEt - LE0)/(LEmax - LE0)$, onde LEt é o limite de escoamento após um tempo t de envelhecimento a uma dada temperatura, LE0 é o mesmo parâmetro determinado antes do envelhecimento e LEmax é o valor máximo atingido pelo limite de escoamento no envelhecimento, kv é a constante de velocidade de envelhecimento, t é o tempo e m é expoente do tempo. Deve-se ressaltar que o expoente do tempo originalmente proposto por Cottrell e Bilby⁽¹⁾ para descrever o fenômeno em aços baixo carbono ($m = 2/3$) pode

agora assumir outros valores, para refletir as diferenças na geometria do caminho de difusão e no potencial de interação⁽¹³⁾.

$$Y = 1 - \exp[-(k_v t^m)] \quad (3.11)$$

A constante k_v na equação (3.11) é dada por

$$k_v = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (3.12)$$

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 3.11, o expoente do tempo e a constante de velocidade, podem ser determinados por meio da sua dupla linearização:

$$\ln \ln \frac{1}{1-Y} = m \ln k_v + m \ln t \quad (3.13)$$

Assim, o expoente do tempo é dado pela inclinação da curva $\ln[\ln(1/(1-Y))]$ versus $\ln t$, e $\ln k_v$ pelo intercepto dividido por m . A linearização da equação 3.13 permite calcular a energia de ativação, dada pela inclinação da curva $\ln k_v$ versus $1/T$, multiplicada pela constante universal dos gases, R (8,314 J/mol.K).

$$\ln k_v = \ln k_0 - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3.14)$$

4. METODOLOGIA

4.1 Procedimento Experimental em Escala Industrial

Os 6 aços estudados foram produzidos em uma escala industrial de aciaria, e as características químicas estão resumidas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição química dos aços a serem estudados. Teores expressos em %.

Aço	C	Mn	Si	P	Al	B	S	N	Mn*	Mn**
B1	0,027	0,14	0,002	0,007	0,022	0,0017	0,009	0,0035	0,12	0,015
B2	0,035	0,23	0,006	0,020	0,043	0,0010	0,015	0,0043	0,20	0,026
Mn1	0,039	0,17	0,003	0,013	0,036	0,0004	0,006	0,0038	0,16	0,010
Mn2	0,044	0,29	0,007	0,010	0,022	0,0005	0,009	0,0046	0,27	0,015
Mn3	0,041	0,16	0,004	0,012	0,033	0,0001	0,007	0,0040	0,15	0,012
Mn4	0,045	0,30	0,005	0,016	0,053	0,0001	0,014	0,0045	0,28	0,024

Mn* = Mn na ferrita (%Mn-%Mn**), Mn** = %Mn combinado com S (MnS)

As 6 corridas foram produzidas via convertedor LD, em seguida submetidas a uma estação de borbulhamento e lingotadas continuamente. Cada corrida gerou cerca de 12 placas, e uma placa de cada corrida foi selecionada para os experimentos.

As 6 placas foram laminadas a quente e posteriormente a frio conforme esquema discriminado na Figura 4.1.

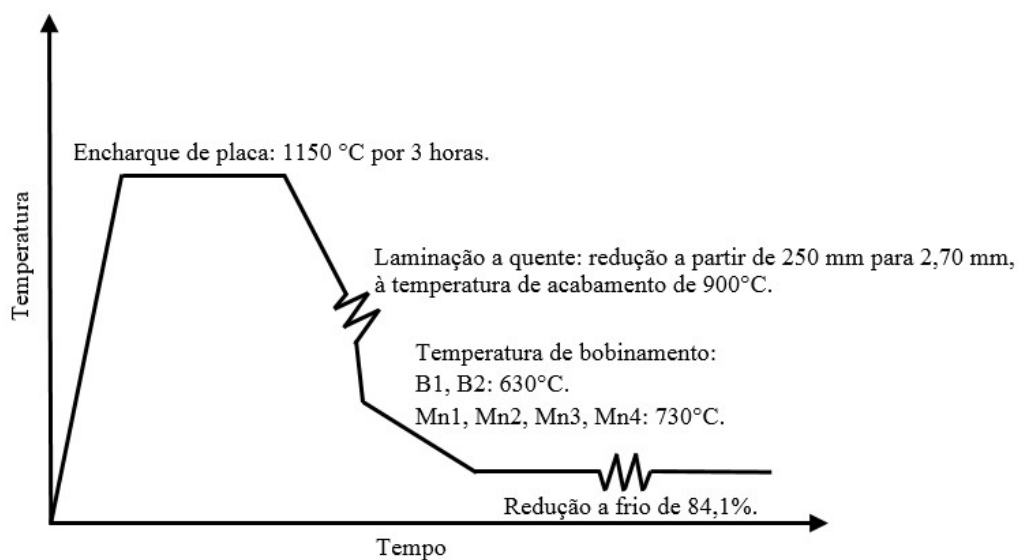


Figura 4.1 – Processos de laminação a quente e a frio

As 6 bobinas laminadas a frio foram recozidas e galvanizadas em uma linha de galvanização por imersão a quente, conforme esquema discriminado na Figura 4.2, e em seguida submetidas a uma laminação de encruamento, cujo alongamento visado foi de 1,2%.

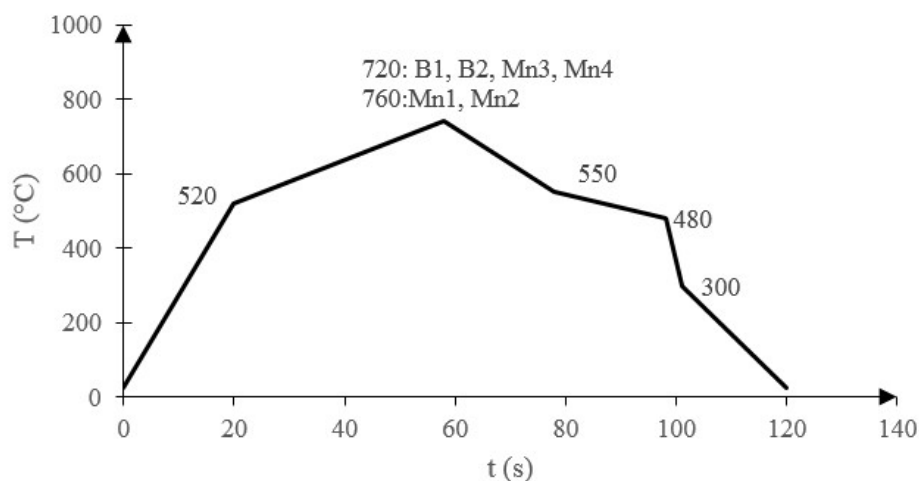


Figura 4.2 - ciclo de recozimento na linha de galvanização.

Após todo o processamento em escala industrial, em cada bobina processada na linha de galvanização foram retiradas 6 amostras de um metro pela largura, na região do meio da bobina, para fins de confecção dos corpos de prova a serem submetidos aos ensaios de tração e envelhecimento, análise metalográfica, tamanho de grão e cálculo de fração volumétrica, descritos nos itens 4.2, 4.3 e 4.4.

4.2 Ensaio de Tração Normal

Todos os testes de tração foram realizados em uma máquina de teste Instron 33R4484, a uma taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ até o limite inferior de escoamento, e $2,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ além do o limite inferior de escoamento. Todos os ensaios de tração foram realizados de acordo com a ISO 6892-1: 2016 (en)⁽⁶⁴⁾.

Os corpos de prova foram ensaiados na direção longitudinal em relação à direção de laminação, esquematizados na Figura 4.3.

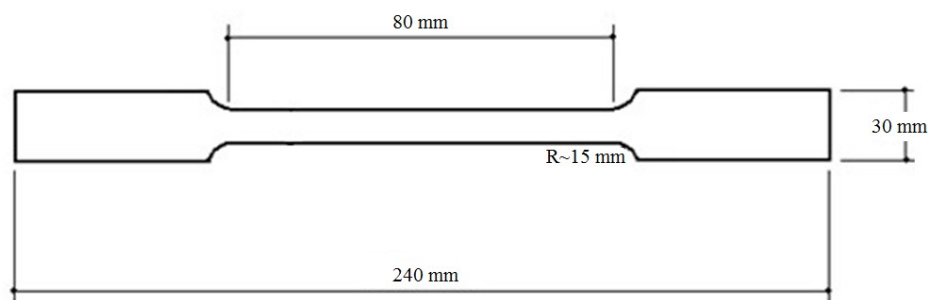


Figura 4.3 – Corpo de prova para ensaio de tração normal.

A caracterização do comportamento mecânico em tração foi feita em termos de limite de escoamento, limite de resistência, alongamento uniforme e alongamento total. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

Após a retirada das amostras na linha de galvanização, para cada aço B1, B2, Mn1 e Mn2 foram confeccionados no mínimo 20 corpos de prova, e para cada aço Mn3 e Mn4 foram retirados no mínimo 150 corpos de prova, estes dois últimos submetidos aos ensaios relativos à cinética de envelhecimento, que demandou maior número de ensaios, conforme descrição na seção 4.7. Os CPs relativos aos aços B1, B2, Mn1, Mn2, foram ensaiados logo após a sua confecção, e os CPs relativos aos aços e Mn3 e Mn4 foram mantidos à temperatura ambiente por aproximadamente 360 dias, com o objetivo de maximizar a difusão do C para as imperfeições no reticulado cristalino e nuclear precipitados finos⁽⁶⁵⁾. Em seguida foram submetidos aos ensaios relativos à pré deformação e à cinética de envelhecimento. Quando foram iniciados os testes relativos à cinética de envelhecimento, os CPs relativos aos aços Mn3 e Mn4 que ficaram à espera dos tratamentos térmicos, foram mantidos à temperatura de 20 °C negativos, para que não sofressem envelhecimento natural em relação aos CPs em tratamento.

Os aços B1 e B2 foram submetidos aos mesmos parâmetros de processo, da aciaria à laminação de encruamento, conforme Figuras 4.1 e 4.2. Da mesma forma, Mn1, Mn2, Mn3 e Mn4, porém com a temperatura de bobinamento mais elevada em relação aos aços B1 e B2. Um vez que os aços Mn1 e Mn3 são similares e da mesma forma Mn2 e Mn4, apenas os aços Mn3 e Mn4 foram comparados aos aços B1 e B2 quanto aos resultados dos testes de tração normal e medições de tamanho de grão ferrítico.

4.3 Ensaaios de envelhecimento acelerado, natural e *bake hardening* (BH)

Para realizar o teste de envelhecimento acelerado, as amostras foram confeccionadas conforme Figura 4.3, submetidas a uma pré-deformação de 8%, envelhecidas a 180°C em estufa por 1 hora e depois submetidas ao teste de tração, conforme Figura 3.33. O índice de envelhecimento foi determinado subtraindo-se o limite de escoamento após o envelhecimento para a tensão de tração a 8% de deformação.

O índice de envelhecimento natural foi determinado a partir da diferença entre o limite de escoamento após 60 dias a partir da laminação de encruamento e o limite de escoamento imediatamente após o processamento no passe na laminação de encruamento. Todos os testes de tração foram realizados conforme a seção 4.2.

Os ensaios de BH consistiram em deformar plasticamente em 2% o corpo-de-prova de tração, que é a deformação média em estampagem de painéis; em seguida, descarregou-se o corpo-de-prova, submetendo-o a um tratamento térmico de envelhecimento que simula as condições de cura da pintura, a uma temperatura de 170°C por um intervalo de 20 minutos e, posteriormente, ensaiou-se o corpo de prova até a ruptura, como mostrado na Figura 3.32. O índice BH foi calculado determinando-se a diferença entre a tensão de escoamento após tratamento térmico e a tensão obtida para a pré-deformação aplicada.

4.4 Análise Metalográfica e Tamanho de Grão

Das mesmas chapas que originaram os corpos de prova para o ensaio de tração, foram retiradas as amostras para a análise metalográfica e medição de tamanho de grão, perfazendo 1 amostra de cada aço estudado, que foram embutidas e submetidas à preparação metalográfica por meio de lixas de numeração crescente de 220 a 1200 mesh, em seguida por polimento com pasta de diamante. O ataque químico utilizado para revelar a microestrutura do aço foi o Nital a 3% para a observação em microscopia óptica. Para a observação em microscopia eletrônica de varredura (MEV), a preparação foi feita com lixa 400 mesh, seguida de polimento mecânico com pasta de diamante 6, 3 e 1 μm . Em todas as amostras foram analisadas as seções ao longo da espessura e paralelas à direção de laminação.

A determinação do tamanho de grão ferrítico foi feita pelo método de interceptos conforme a norma ASTM E-112-13⁽⁶⁶⁾, que consiste na contagem dos interceptos dos

contornos de grão sobre uma linha de teste de comprimento conhecido, cujo valor é dividido pelo número de interceptos, obtendo-se assim o diâmetro médio dos grãos.

4.5 A Fração Volumétrica de Cementita e Tamanho de Precipitados

A análise quantitativa foi feita em três etapas. Primeiramente, a fração de ferrita foi medida na amostra atacada com nital a 3%, que deixou este constituinte na cor branca, em contraste com todo o restante da microestrutura. Em seguida, o ataque com nital foi retirado, e em seguida foi realizado um ataque com reativo de Picral, para medir a fração de cementita. A fração volumétrica de cementita e o tamanho médio de precipitados foram medidos utilizando-se o analisador de imagem AnalySIS Pro, por intermédio de diferença da coloração entre as fases. A medição desta variável foi feita também por intermédio do método descrito na norma ASTM E-562-05⁽⁶⁷⁾.

4.6 Simulação de formação de fases no Thermocalc

Para a simulação da formação de fases, fez-se uso da termodinâmica computacional através do software Thermocalc versão 2019. Os cálculos foram feitos com o banco de dados TCFE6. Os elementos considerados foram Fe, Mn, C, N, Al e S.

4.7 Envelhecimento após deformação

4.7.1. Efeito da pré-deformação

A influência da pré-deformação em tração (ϵ_x) nos índices *Bake Hardening* e *Work Hardening* foi determinada para os aços Mn3 e Mn4, no intervalo entre 0% e 8%. O tratamento térmico para determinação do índice *Bake Hardening* foi realizado a 170°C durante 20 min em estufa. Encerrados os tratamentos térmicos, os corpos-de-prova foram resfriados ao ar durante 40 minutos até o início dos testes de tração. O aumento de resistência devido ao envelhecimento foi determinado utilizando-se o limite de escoamento inferior após o tratamento térmico e as dimensões originais do corpo-de-prova. Para cada condição considerada, foram utilizados dois corpos-de-prova tratados de maneira idêntica.

4.7.2 Cinética de envelhecimento

Após definida a pré-deformação para a qual o índice Bake Hardening atingiu o seu valor máximo, ϵ_x' , nos aços Mn3 e Mn4, foram realizados os experimentos visando a caracterização da cinética de envelhecimento dos dois aços. Os tratamentos térmicos foram realizados em temperaturas entre 25°C e 44°C, para tempos variando entre 20 minutos (0,333 h) e 11520 minutos (192 h), conforme Tabela 4.2. A escolha das faixas de tempo e temperatura foi baseada na rotina da produção em escala industrial.

Tabela 4.2 – Valores de tempo e temperatura de envelhecimento utilizados.

Tempo (minutos)	Temperatura (°C)		
20	25	31	44
180	25	31	44
1440	25	31	44
5760	25	31	44
11520	25	31	44

As alterações no limite de escoamento inferior, para as amostras pré-deformadas de ϵ_x' (%), associadas ao envelhecimento, foram medidas em ensaios realizados à temperatura ambiente nas mesmas condições citadas anteriormente. Para cada condição considerada, foram utilizados pelo menos dois corpos-de-prova tratados de maneira idêntica. O cálculo da fração envelhecida, Y, em termos da variação do valor BH, foi feito por meio da relação:

$$Y = BH_{\epsilon_x',t} / BH_{\epsilon_x',\text{máx}} \quad (4.1)$$

Na qual $BH_{\epsilon_x',t}$ é o valor BH para uma pré deformação em tração de ϵ_x' (%) após um tempo t de envelhecimento a uma dada temperatura e $BH_{\epsilon_x',\text{máx}}$ é o valor máximo de BH atingido nessa temperatura.

A cinética de envelhecimento foi determinada utilizando-se as equações de Harper, conforme seção 3.7, ou seja, o modelo empregado é baseado em duas hipóteses fundamentais: (a) a cinética do fenômeno de envelhecimento é controlada pelo

transporte de soluto na matriz; (b) a concentração de intersticiais disponíveis para ancorar as deslocções diminui à medida que o envelhecimento progride:

$$Y = 1 - \exp[-(k_v t^m)] \quad (3.11)$$

$$k_v = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (3.12)$$

Utilizando-se os tempos t de envelhecimento e as frações envelhecidas em cada temperatura, foram determinados o expoente m e a constante K_v pelo método dos mínimos quadrados. Determinados o expoente m e a constante K_v , foi calculada pelo mesmo método a energia de ativação do fenômeno de envelhecimento ΔH .

4.8 Sequenciamento dos testes de envelhecimento

Os testes relativos ao envelhecimento foram sequenciados em 3 etapas. A primeira consistiu em testes de envelhecimento acelerado e natural dos aços B1, B2, Mn1 e Mn2, após o processo de recozimento e laminação de encruamento. Na segunda etapa foram realizados os testes de envelhecimento acelerado nos aços Mn3 e Mn4 laminados a quente, e os testes de BH nos mesmos aços após o processo de recozimento e laminação de encruamento, a partir de diferentes níveis de pré-deformação. A cinética de envelhecimento foi caracterizada na terceira etapa, utilizando-se os aços Mn3 e Mn4, submetidos a uma única pré-deformação determinada na etapa 2, e em seguida reensaiados em diferentes condições de temperatura e tempo de envelhecimento.

4.8.1 Etapa 1: testes de envelhecimento acelerado e natural dos aços B1, B2, Mn1 e Mn2

Conforme Tabela 4.1, dois aços possuíam adição de boro e Mn em níveis diferentes (B1 e B2) e 2 possuíam apenas a adição de Mn em níveis diferentes (Mn1 e Mn2), para a investigação dos efeitos da adição dos 2 elementos citados no envelhecimento. Os aços B2 e Mn2 foram selecionados com maiores teores de C, N e Mn se comparados aos aços B1 e Mn1, a fim de verificar a eficácia do Mn no controle do envelhecimento. Os maiores teores de S nos aços Mn2 e B2 também foram intencionais, a fim de verificar a relação entre a formação do precipitado MnS e o

controle de envelhecimento. Os diferentes valores das temperaturas de bobinamento (Figura 4.1) e das temperaturas de encharque (Figura 4.2) foram adotados com o propósito de avaliar os efeitos das diferentes condições de precipitação na laminação a quente e os efeitos da dissolução de precipitados no recozimento. Após os testes de envelhecimento, foram realizadas as análises metalográficas para avaliar a relação da microestrutura e das características dos precipitados com a resistência ao envelhecimento.

4.8.2 Etapa 2: testes de envelhecimento acelerado e BH nos aços Mn3 e Mn4

Conforme Tabela 4.1, os aços Mn3 e Mn4, bastante similares aos aços Mn1 e Mn2 respectivamente, diferiram entre si principalmente na adição de Mn e no teor de S, com o propósito de avaliar os efeitos do Mn em solução sólida ou combinado com S, no fenômeno de envelhecimento. Os ensaios de envelhecimento acelerado foram realizados nos aços laminados a quente conforme Figura 3.33, e os ensaios de BH foram executados nos aços processados na linha de galvanização e na laminação de encruamento conforme Figura 3.32. Os testes de envelhecimento acelerado foram feitos nos aços laminados a quente com o intuito de avaliar somente a ação do elemento Mn, evitando possíveis influências das variações de parâmetros de processo subsequentes na laminação a frio, recozimento e laminação de encruamento. Os testes de BH em diferentes níveis de pré-deformação nos aços recozidos e submetidos à laminação de encruamento foram feitos com o objetivo de avaliar os efeitos da adição de Mn no envelhecimento por deformação e determinar o nível da pré-deformação a ser utilizada nos ensaios para a caracterização da cinética de envelhecimento. Após os testes de envelhecimento, foram realizadas as análises metalográficas, para avaliar a relação da microestrutura e das características dos precipitados com a resistência ao envelhecimento.

4.8.3 Etapa 3: caracterização da cinética de envelhecimento nos aços Mn3 e Mn4

Na etapa 2 foi definido o nível de pré-deformação no qual o índice BH apresentou seu valor máximo dentre os demais níveis testados, sendo então utilizado para o cálculo da fração envelhecida Y da equação 4.1. Portanto, a etapa 3 consistiu na

caracterização da cinética de envelhecimento a partir da diferença do teor de Mn entre dois aços, Mn3 e Mn4, em diversas condições de tempo e temperatura, utilizando-se o modelo matemático descrito na seção 3.7.

4.9 Análise estatística do incremento de dureza em função do tempo

No período de um ano, foram realizadas medições de dureza HRb na região final do processo de galvanização em diversas bobinas com as mesmas dimensões e parâmetros de processo apresentados neste estudo, dos aços denominados 1, 2 e 3, destinadas ao processo de pré pintura. Após este processo, novas medições de dureza foram feitas na mesma região da bobina referente ao processo de galvanização. Tais medições foram feitas com o objetivo de verificar o incremento de dureza dos três aços citados, durante o período de transporte das bobinas da linha de galvanização até a linha de pré pintura. Os aços citados apresentaram diferentes teores de C, Mn, B e N entre si. As composições químicas dos referidos aços serão mostradas juntamente com a análise estatística.

Para verificar a correlação entre a dureza HRb e o limite de escoamento em MPa do aço Mn1, foram feitas diversas medições de dureza e limite de escoamento após a linha de galvanização.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Ensaios de tração e análise metalográfica dos aços estudados

Conforme seção 4.2, os aços B1 e B2 foram submetidos aos mesmos parâmetros de processo, da aciaria à laminação de encruamento, de acordo com as Figuras 4.1 e 4.2. Da mesma forma, Mn3 e Mn4, porém com a temperatura de bobinamento mais elevada em relação aos aços B1 e B2. Por esta razão, os 4 aços foram comparados nos resultados dos testes de tração normal e análises metalográficas. A Tabela 5.1 discrimina os resultados das propriedades mecânicas e os respectivos tamanhos de ferrítico (TGF) dos quatro aços caracterizados.

Tabela 5.1 – Propriedades mecânicas e tamanhos de grão ferríticos

	B1			B2		
	LE (MPa)	LR (MPa)	AL (%)	LE (MPa)	LR (MPa)	AL (%)
Média	261,5	372,5	35,85	265,0	368,2	35,4
Desvio padrão	1,4	2,9	2,8	2,7	5,2	1,4
Contagem	6					
TGF (μm)	6,34			5,77		
Desvio padrão	1,3			1,4		
	Mn3 (Mn1)			Mn4 (Mn2)		
	LE (MPa)	LR (MPa)	AL (%)	LE (MPa)	LR (MPa)	AL (%)
Média	269,3	366,0	35,4	269,0	360,0	36,8
Desvio padrão	8,8	8,9	2,0	13,5	8,6	2,5
Contagem	6					
TGF (μm)	5,73			6,10		
Desvio padrão	2,1			1,4		

As propriedades mecânicas mostraram-se similares, uma vez que os parâmetros de processo foram os mesmos, conforme descrições contidas nas Figuras 4.1 e 4.2. As Figuras 5.1 a 5.4 mostram as microestruturas dos aços caracterizados.

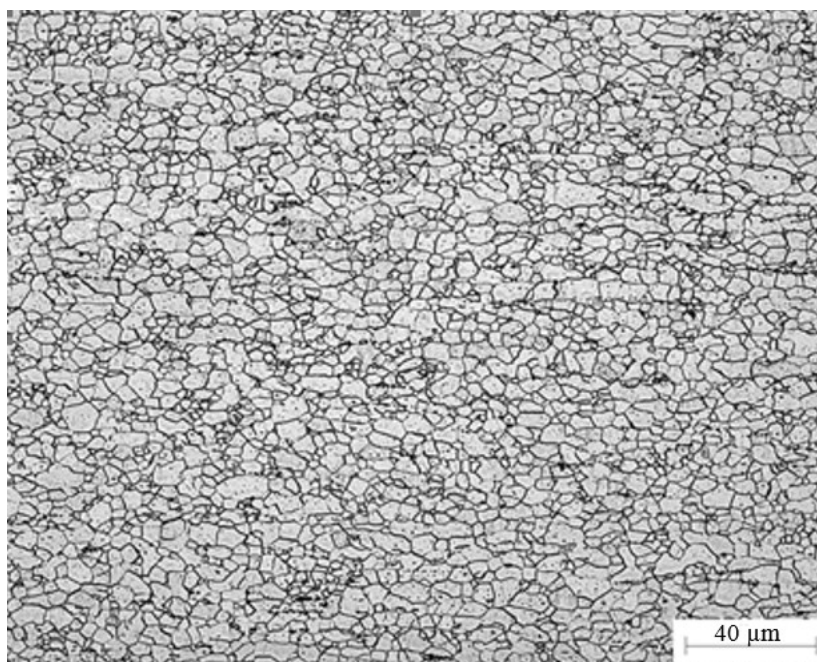


Figura 5.1 – Microestrutura do aço B1

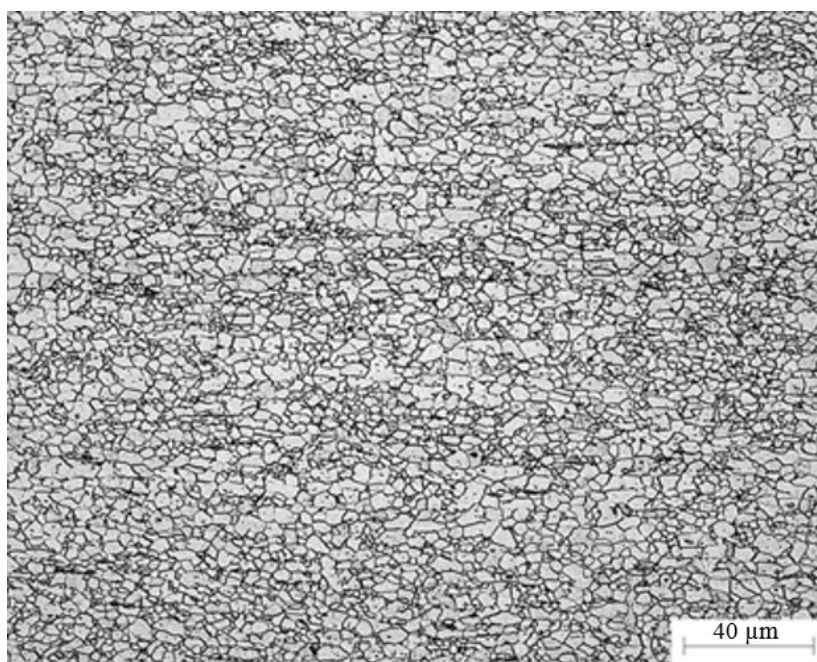


Figura 5.2 – Microestrutura do aço B2

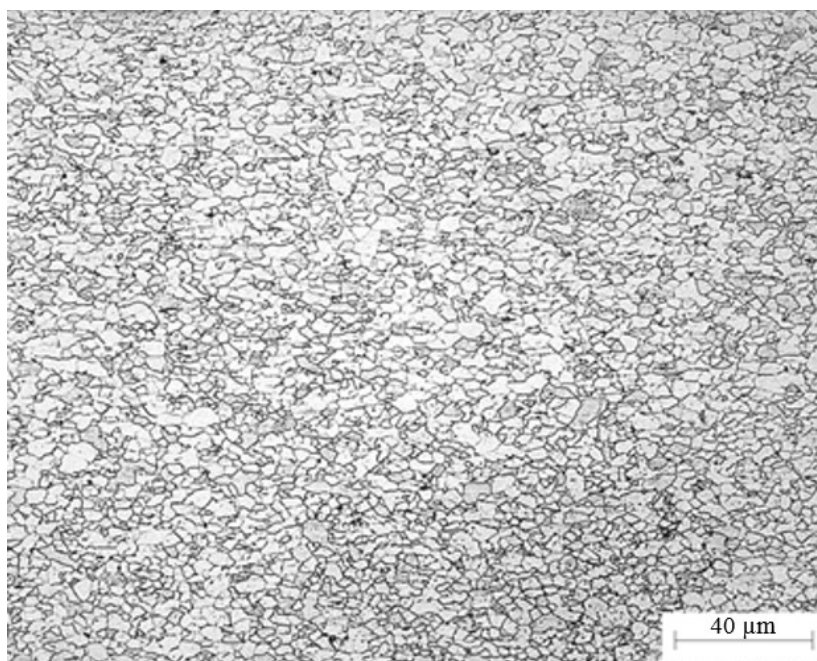


Figura 5.3 – Microestrutura do aço Mn3

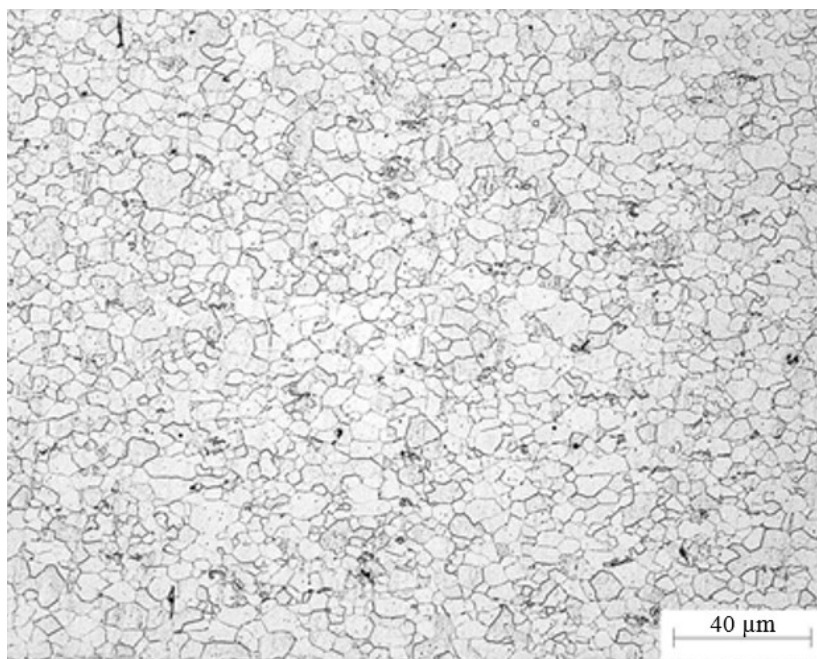


Figura 5.4 – Microestrutura do aço Mn4

Em todas as microestruturas, observa-se a presença de grãos ferríticos poligonais com ligeira heterogeneidade no tamanho, típica dos aços de baixo teor de carbono acalmados ao alumínio, recozidos continuamente em escala industrial. Tal heterogeneidade apresenta-se ligeiramente mais acentuada no aço B2, possivelmente devido à presença simultânea dos elementos de liga Mn e B. Em todos os aços, nota-se também uma presença regular de cementita na matriz ferrítica, de forma mais fragmentada nos aços B2 e Mn4, e de forma lamelar nos contornos de grão dos aços B1 e Mn3. As frações volumétricas de cementita, bem como o tamanho médio dos seus precipitados em cada aço foram analisados de forma mais detalhada na seção 5.2.

5.2 Testes de Envelhecimento

5.2.1 Etapa 1: testes de envelhecimento acelerado e natural dos aços B1, B2, Mn1 e Mn2

Os resultados relativos aos testes de envelhecimento acelerado (AI) e natural (NAI) em função da temperatura de bobinamento são indicados na Figura 5.5.

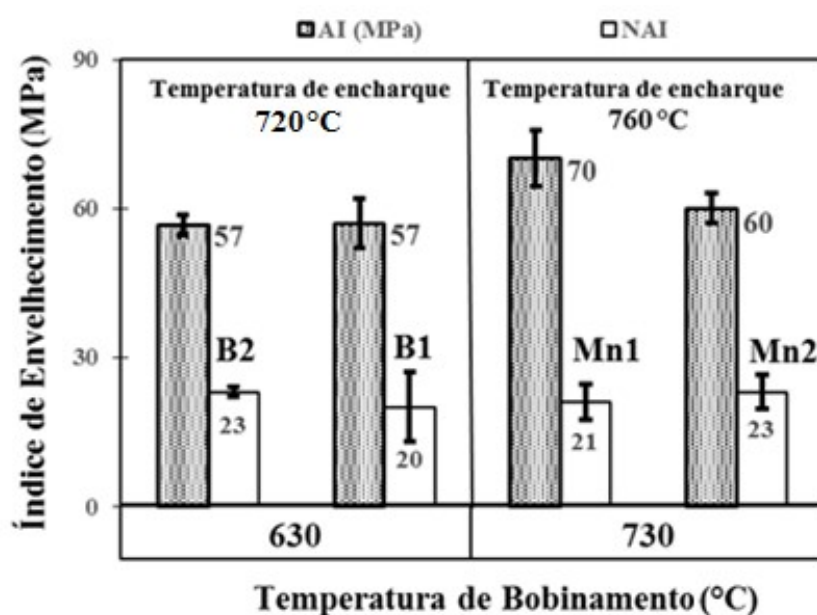


Figura 5.5 – Índices de envelhecimento em função da temperatura

Embora o aumento da temperatura de bobinamento promova a redução do índice de envelhecimento^(25,68), observa-se que o índice de envelhecimento acelerado dos aços Mn1 e Mn2 foi maior a 730°C, se comparado aos aços B1 e B2, submetidos a temperatura de bobinamento de 630°C. De acordo com a Figura 5.5, o índice de envelhecimento natural não apresentou variações significativas com a temperatura de bobinamento, pois a difusividade dos elementos intersticiais nesses aços é baixa à temperatura ambiente, em comparação com a difusividade a 100°C, que é pelo menos 10^4 vezes maior⁽⁷⁾. Os índices de envelhecimento natural próximos a 20 MPa estão de acordo com os resultados apresentados por Baird⁽²¹⁾. Portanto, este resultado indica uma possível substituição de aços enriquecidos com B pelos enriquecidos com Mn, uma vez

que as resistências ao envelhecimento natural mostraram-se similares para todos os aços testados. Comparando-se os resultados obtidos com os de estudos anteriores^(25,68) (aproximadamente 30 a 40 MPa), os índices de envelhecimento acelerado foram maiores (cerca de 55 e 70 MPa). Isto porque, conforme a Figura 4.2, a linha contínua de galvanização por imersão a quente utilizada neste trabalho não possui o forno de superenvelhecimento para promover o coalescimento de carbonetos, estágio dos ciclos de recozimento no qual o aço é mantido por alguns minutos à temperaturas próximas a 400°C, presente nos referidos trabalhos^(25,68), conforme Figura 5.6⁽²⁵⁾.

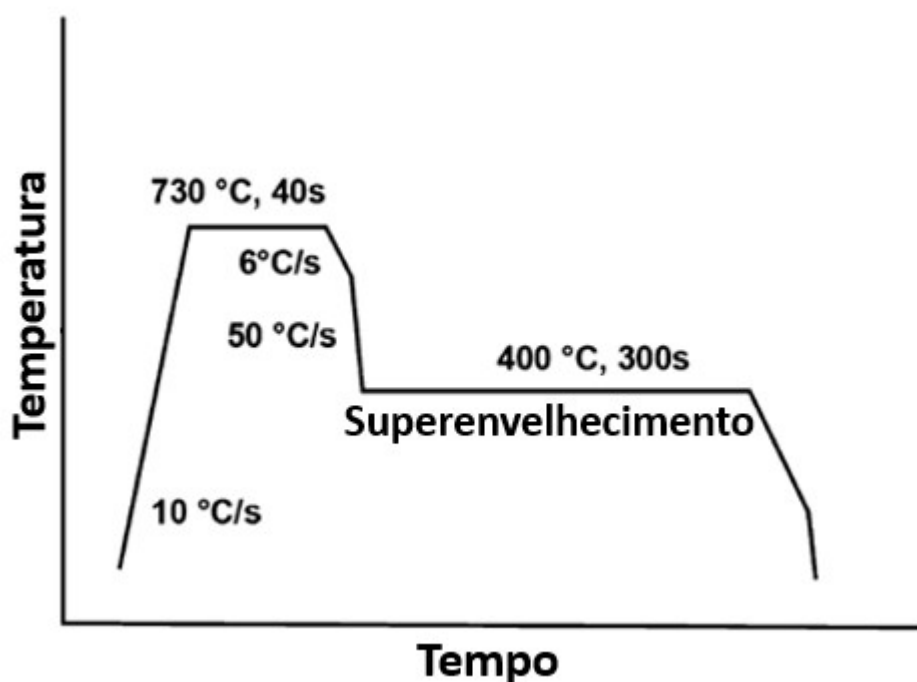


Figura 5.6 – Ciclo de recozimento contínuo com a etapa de superenvelhecimento⁽²⁵⁾

A variação do índice de envelhecimento em função do tamanho médio dos carbonetos, cujo erro padrão médio foi de 0,08 μm , está descrita na Figura 5.7.

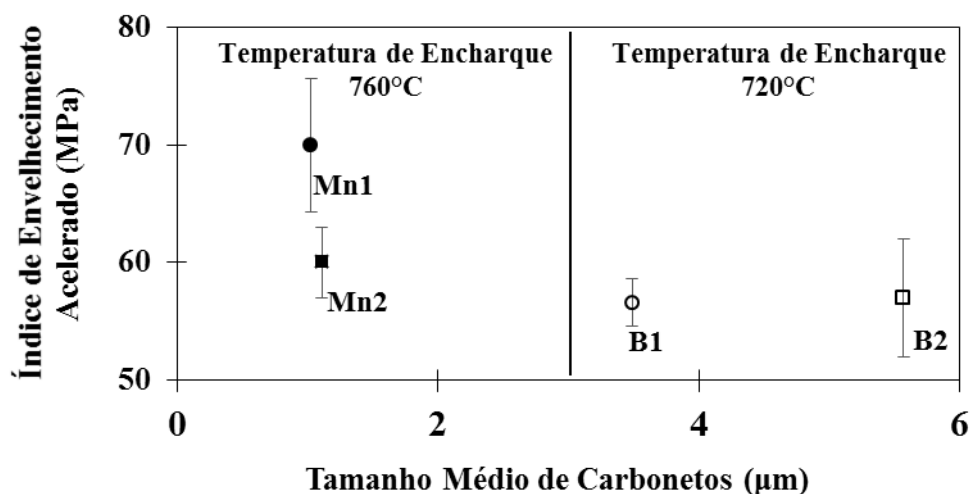


Figura 5.7 - Envelhecimento acelerado em função do tamanho médio de carbonetos

Os menores tamanhos médios de precipitados dos aços sem adição de B estão relacionados à sua temperatura de encharque mais elevada durante o recozimento, 760°C, o que promoveria uma dissolução mais intensa de carbonetos durante esse estágio do ciclo de recozimento⁽⁶⁹⁾. Os aços com adição de B apresentaram maior tamanho médio de carboneto e menor índice de envelhecimento acelerado, pois houve uma dissolução menos intensa dos precipitados durante o recozimento⁽⁶⁹⁾, cuja temperatura de encharque foi de 720 °C, conforme Figura 4.2.

Estudos anteriores^(25,68) demonstraram a estreita relação entre o aumento da temperatura de bobinamento e a redução dos índices de envelhecimento, resultado do coalescimento de carbonetos, considerando uma temperatura de encharque uniforme. No entanto, de acordo com as Figuras 5.5 e 5.7, a resistência ao envelhecimento acelerado pode ser afetada pelo aumento da temperatura de encharque, o que aumenta a dissolução de carbonetos no recozimento^(7,69).

De acordo com as Figuras 5.5 e 5.7, considerando-se primeiramente os aços B1 e B2, submetidos às mesmas condições de processo, é possível notar que ambos apresentaram o mesmo índice de envelhecimento acelerado. De acordo com a Tabela 1, o aço B2 apresenta níveis mais elevados de C e N, os principais agentes causadores desse fenômeno. Esperava-se, então, que o aço B2 apresentasse um maior índice de envelhecimento acelerado, se comparado ao aço B1. As condições estequiométricas dos aços B1 e B2 em relação ao conteúdo de B e Al indicam uma completa estabilização do N. Em seguida, pode-se inferir que a estabilização de C foi mais intensa no aço B2, uma vez que os níveis mais altos de Mn e S deste aço apoiaram a formação de precipitados

grosseiros de MnS na laminação a quente, atuando como locais preferenciais para a nucleação de carbonetos, de acordo com estudo anterior⁽²⁶⁾. De acordo com a Figura 5.7, o aço B2 apresentou um tamanho médio de carbonetos maior, o que indica uma estabilização de C mais eficaz nesse aço.

Outro mecanismo de estabilização de C é a dissolução de dipolos de Mn-C para a formação de carbonetos durante o tratamento de envelhecimento, conforme descrito por Abe et al⁽¹⁶⁾, o que possivelmente resultou em uma estabilização de C mais eficaz no aço B2, considerando seu maior nível de C e Mn na ferrita, conforme Tabela 1.

Comparando-se os índices de envelhecimento dos aços Mn1 e Mn2, submetidos às mesmas condições de processo, observa-se um menor índice de envelhecimento no aço Mn2. A estabilização de N pelo B pode ser considerada desprezível nos aços Mn1 e Mn2, devido ao conteúdo residual do elemento B. Nesse caso, a estabilização completa de N nesses aços foi promovida pela precipitação de AlN. Portanto, o aço Mn2 possui maiores teores de Mn, S e C, o que promoveu uma maior fração volumétrica de carbonetos, possivelmente pelos mecanismos de formação de MnS no processo de laminação a quente, atuando como sítios nucleadores de carbonetos⁽²⁶⁾. A Figura 5.8 mostra o espectro de dispersão de energia para Mn e S nos aços Mn1 e Mn2.

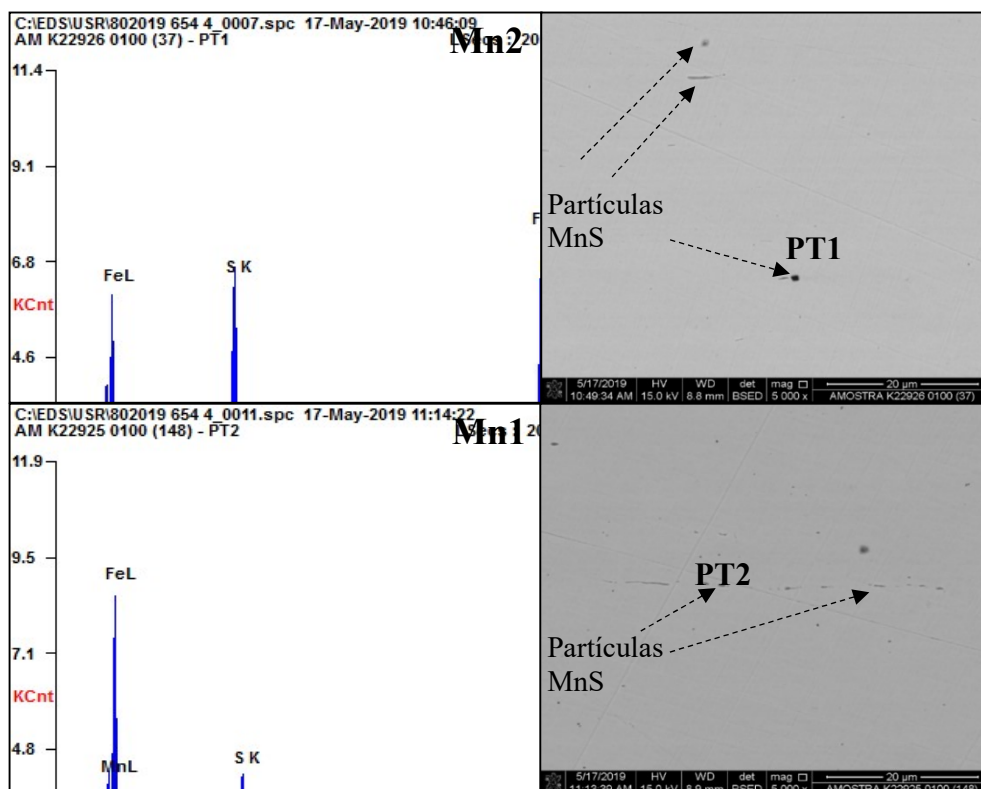


Figura 5.8 - Espectro de dispersão de energia para Mn e S nos aços Mn1 e Mn2.

Na Figura 5.8, pode-se observar que as partículas MnS possuem tamanhos maiores que $0,050\ \mu\text{m}$ para ambos os aços, o que está de acordo com os resultados obtidos por Hayashida et al⁽²⁶⁾, ao realizar a laminação de placas a 1150°C . Comparando-se a presença de Mn e S nos pontos 1 (PT1) e 2 (PT2) de maneira qualitativa, há maior presença dos dois elementos no aço Mn2, o que está de acordo com o conteúdo apresentado na Tabela 1. A metalização com Au foi uma das etapas de preparação da amostra, a fim de melhorar sua condutividade elétrica e facilitar sua análise. As letras K, L e M são os níveis mais baixos de energia aos quais os elétrons retornam, revelando a natureza química do elemento investigado por radiação. A Figura 5.9 mostra os tamanhos de partícula MnS nos aços Mn1 e Mn2. O aço Mn2 apresentou maior tamanho médio de partículas de MnS que o aço Mn1, o que resulta em maior efetividade na estabilização de carbonetos e em uma distorção cristalina mais intensa da rede no aço Mn2 e, consequentemente, em maior resistência ao envelhecimento.

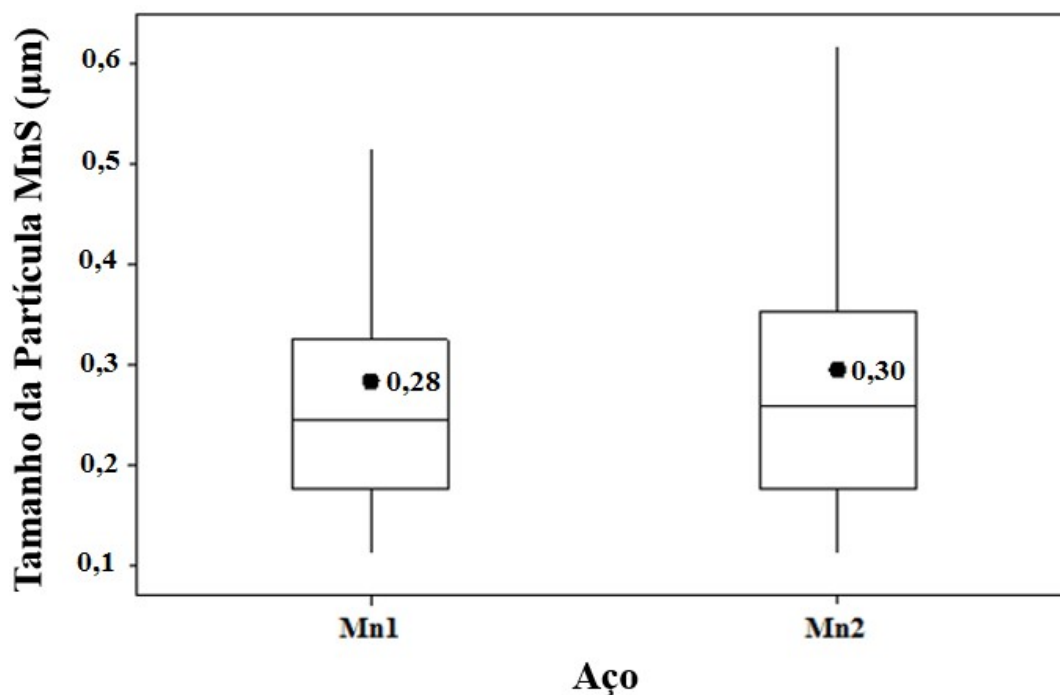


Figura 5.9 - Tamanhos de partícula MnS nos aços Mn1 e Mn2.

A Figura 5.10 mostra a influência de %Mn** na fração volumétrica de carbonetos. Embora os aços Mn1 e Mn2 não tenham apresentado diferença significativa no tamanho médio destes carbonetos, percebe-se que o aço Mn2 apresentou maior fração volumétrica, o que explica a maior resistência ao envelhecimento acelerado observada no aço Mn2 em relação ao Mn1. O aço B2 apresentou uma fração volumétrica de carbonetos maior se comparado ao aço B1, o que explica a resistência ao envelhecimento similar em comparação ao aço B1, mesmo tendo este aço um menor teor de C.

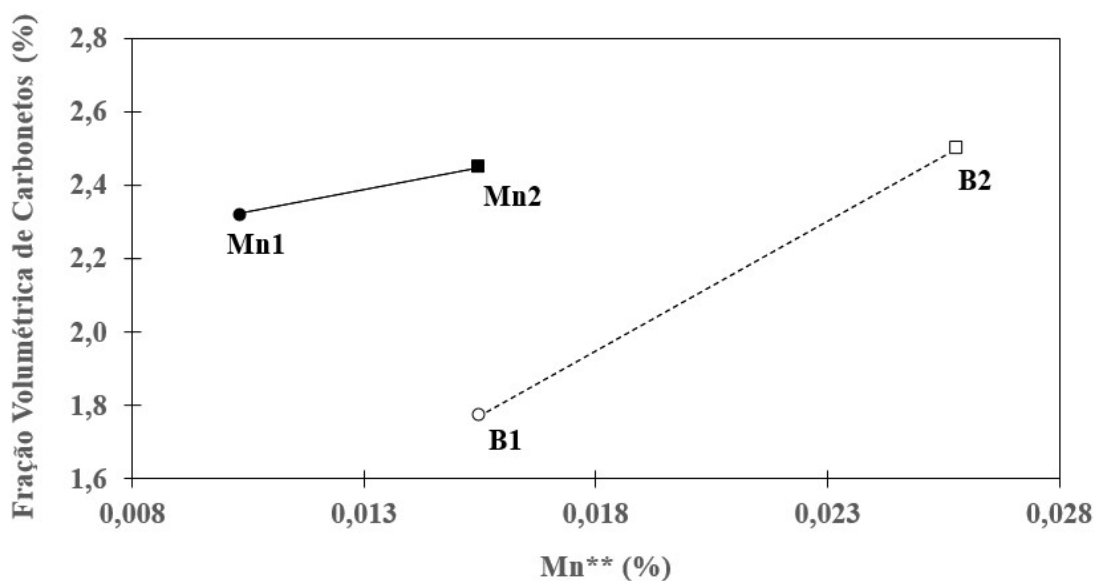


Figura 5.10 - Influência do % Mn** na fração volumétrica de carbonetos

Considerando-se os aços estudados, é possível relacionar a maior efetividade da estabilização de carbonetos com os maiores teores de Mn. De acordo com a Figura 5.11, os efeitos do aumento do teor de % Mn** no tamanho médio de carbonetos são mais facilmente vistos entre os aços B1 e B2. Esses aços foram processados com menor temperatura de encharque no recozimento, o que explica os maiores tamanhos médios de carbonetos dos aços B1 e B2, se comparados com os aços Mn1 e Mn2, nos quais essa variação não é claramente percebida.

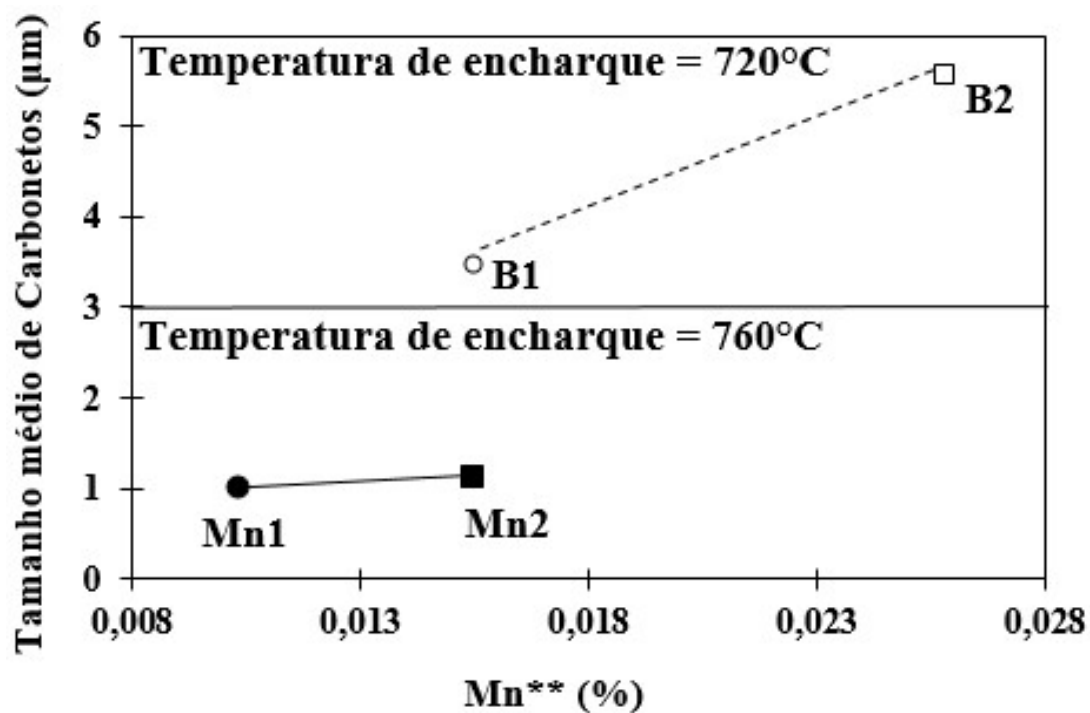


Figura 5.11 - Efeitos do % Mn** no tamanho médio de carbonetos

Entre os quatro aços estudados, o aço B2, que apresentou o maior teor de Mn**, apresentou o maior tamanho médio de carbonetos e a maior fração volumétrica, conforme a Figura 5.10. Consequentemente, sua resistência ao envelhecimento foi uma das mais elevadas, de acordo com a Figura 5.12.

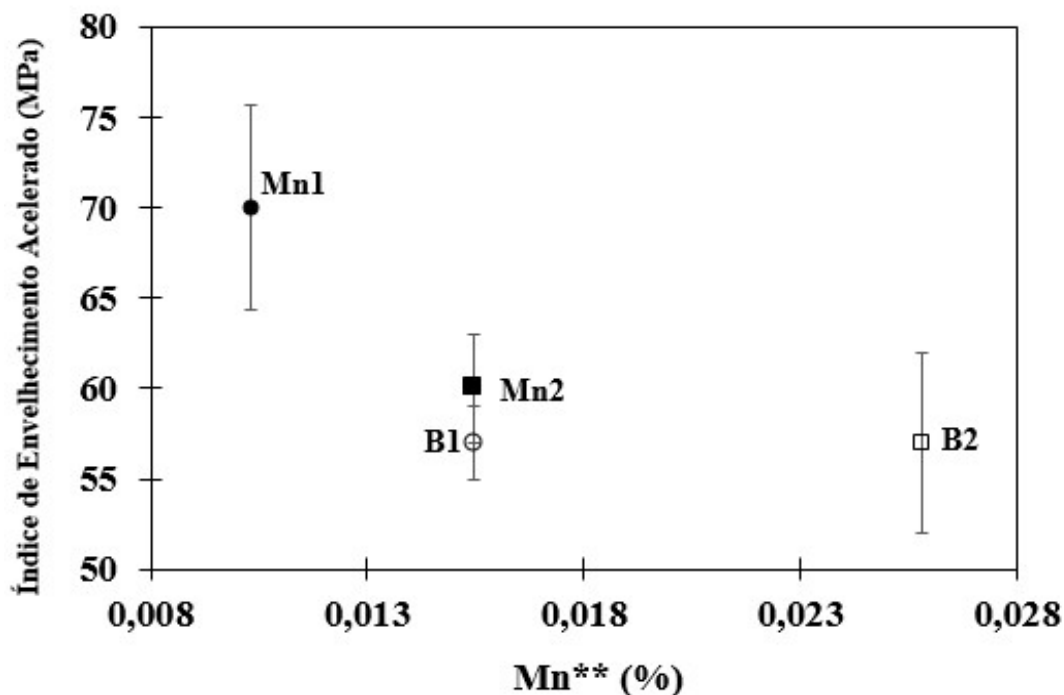


Figura 5.12 – Índice de Envelhecimento em função do %Mn

Conforme Figuras 5.10, 5.11 e 5.12, uma maior resistência ao envelhecimento está intimamente relacionada ao maior teor de Mn, o que está de acordo com estudos anteriores^(16,25,27,70,71,72,73). A adição de Mn pode favorecer a nucleação e estabilização de carbonetos, diminuindo a quantidade de carbono em solução sólida na ferrita e, conseqüentemente, a suscetibilidade do aço ao envelhecimento acelerado. Após desenvolver uma expressão que correlaciona a energia de ativação da difusão de carbono e as concentrações de elementos de liga de substituição, Vasilyev e Golikov⁽²⁷⁾ concluíram que a adição de Mn aumenta a energia de ativação da difusão de C na ferrita, o que resulta em maior resistência ao envelhecimento.

A Figura 5.13 mostra as micrografias ópticas dos aços Mn1 e Mn2 após recozimento e laminação. Observa-se uma maior presença de carbonetos nos limites dos grãos no aço Mn2, o que corrobora com os resultados apresentados na Figura 5.10.

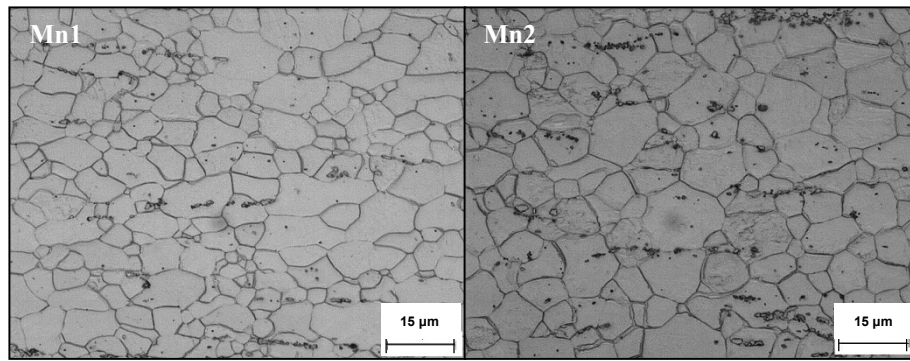


Figura 5.13 - Micrografias ópticas dos aços Mn1 e Mn2 após recozimento e Laminação.

5.2.2 Etapa 2: testes de envelhecimento acelerado e BH nos aços Mn3 e Mn4

5.2.2.1 Testes de envelhecimento acelerado nos aços laminados a quente Mn3 e Mn4

A Figura 5.14 mostra as curvas tensão-deformação de engenharia dos testes de pré deformação até 8% nos dois aços laminados a quente estudados.

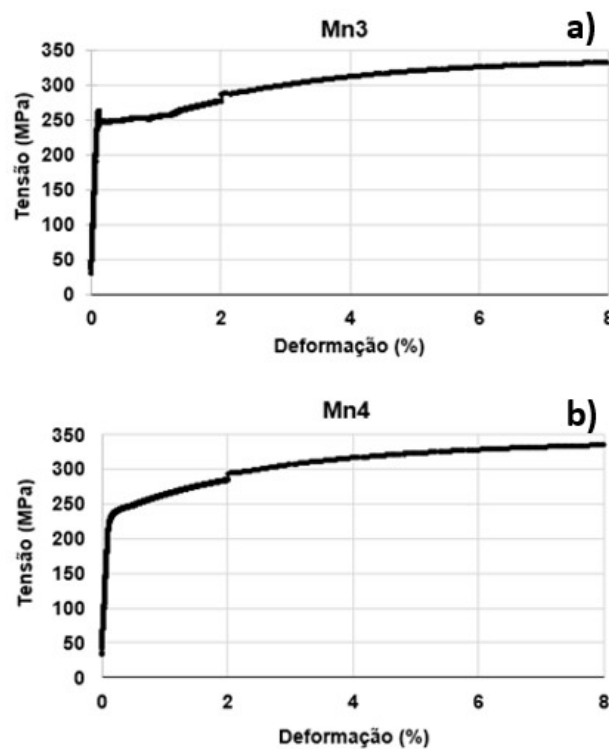


Figura 5.14 - Curvas tensão-deformação de engenharia até 8% de deformação, para os aços Mn3 a) e Mn4 b) .

De acordo com as Figuras 3 e 4, o aço Mn3 apresentou um patamar de escoamento definido aproximado em 1,3%, o que indica um potencial de envelhecimento efetivo⁽²⁾. Por outro lado, o aço Mn4 não apresentou este patamar, o que significa maior resistência ao envelhecimento, em relação ao aço Mn3. Um maior alongamento no patamar de escoamento é resultado da intensa interação entre átomos intersticiais em solução sólida e deslocamentos móveis, no momento da transição do comportamento elástico para o plástico⁽²⁾. Quando uma deslocação transpõe a barreira dos átomos de soluto, o escoamento pode ocorrer em tensões mais baixas. Alternativamente, quando as deslocações são fortemente presas, novas deslocações devem ser geradas para permitir que a tensão do fluxo caia, o que explica a origem do ponto de escoamento superior na curva tensão deformação do aço Mn3⁽³⁷⁾.

O nível mais alto de Mn e S do aço Mn4 suportou a formação de precipitados grosseiros de MnS na laminação a quente, atuando como sítios preferenciais para a nucleação de carbonetos, o que está de acordo com estudo anterior⁽²⁶⁾. Neste estudo, os autores sugeriram o uso de temperaturas mais baixas para laminação de chapas, com base na observação de que as partículas de MnS são maiores que 0,050 μm quando a laminação de chapas é realizada a 1150°C. Nesta situação, os precipitados de MnS atuam como sítios preferenciais para precipitação de Fe_3C . Portanto, pode-se inferir que a quantidade de carbono em solução sólida diminui, a partir da estabilização efetiva dos carbonetos, conforme resultados apresentados por Abe et al⁽¹⁶⁾. Consequentemente, a ancoragem das deslocações móveis na passagem do regime elástico para o regime plástico diminui, resultando na diminuição ou eliminação do patamar de escoamento⁽³⁷⁾.

A Figura 5.15 mostra o espectro de energia dispersiva para os elementos Mn e S, nos aços Mn3 e Mn4.

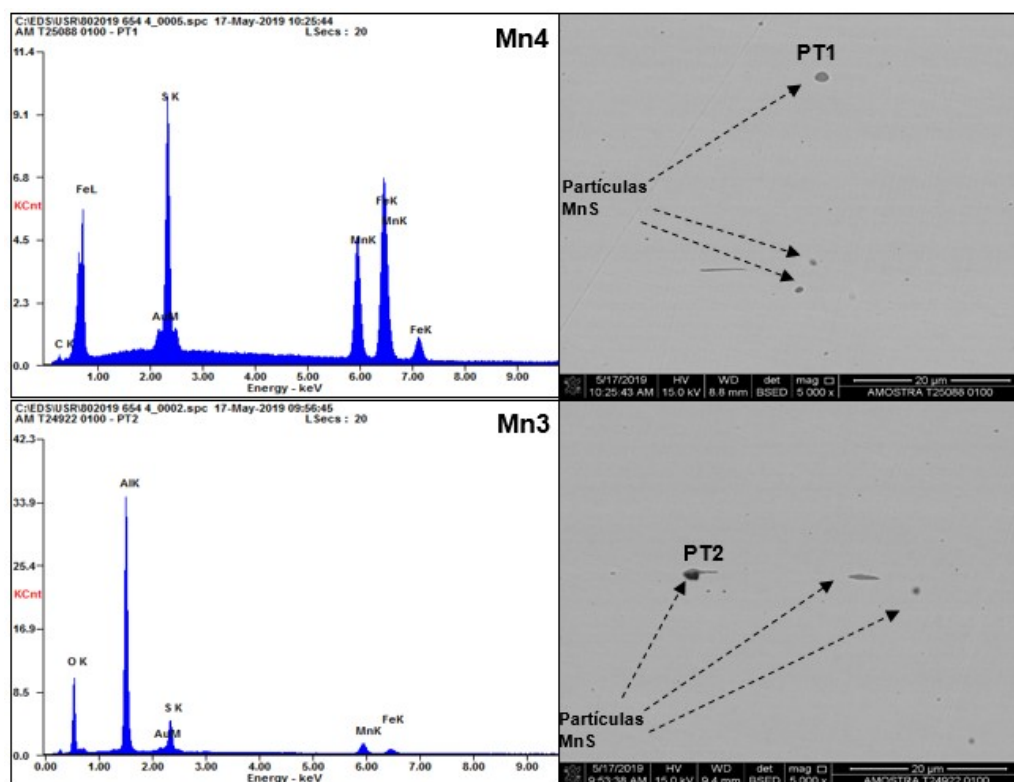
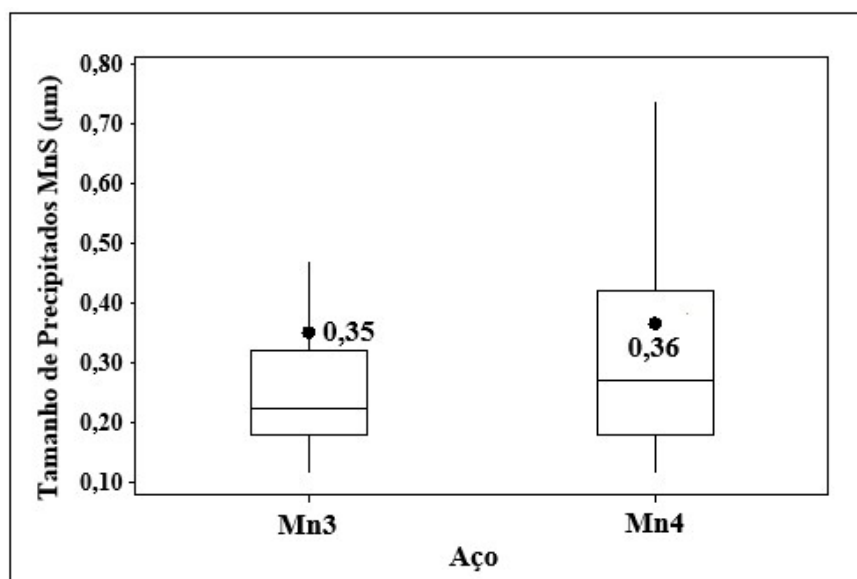


Figura 5.15 - Espectro de energia dispersiva para os elementos Mn e S, nos aços Mn3 e Mn4.

Na Figura 5.15, pode-se observar que as partículas de MnS possuem tamanhos maiores que $0,050\ \mu\text{m}$ para ambos os aços, o que está de acordo com os resultados obtidos por Hayashida et al.⁽²⁶⁾, ao realizar laminação de placas a 1150°C . Comparando a presença de Mn e S nos pontos 1 (PT1) e 2 (PT2) de forma qualitativa, há uma maior presença dos dois elementos no aço Mn4, o que está de acordo com os teores dos respectivos elementos apresentados na Tabela 1.

A Figura 5.16 mostra os tamanhos dos precipitados MnS nos aços Mn3 e Mn4. O aço Mn4 apresentou um maior tamanho médio de precipitados de MnS do que o aço Mn1, o que resulta em maior efetividade na estabilização de carbonetos e uma distorção cristalina mais intensa da rede no aço Mn4 e, consequentemente, em uma maior resistência ao envelhecimento.



A Figura 5.16 - Tamanhos de partícula MnS nos aços Mn3 e Mn4.

A Figura 5.17 mostra as microestruturas dos aços Mn3 e Mn4. A presença de carbonetos na matriz ferrítica é mais intensa no aço Mn4, o que corrobora com os resultados das Figuras 5.15 e 5.16, confirmando a estreita relação entre a precipitação do MnS e a estabilização dos carbonetos na matriz ferrítica⁽²⁶⁾.

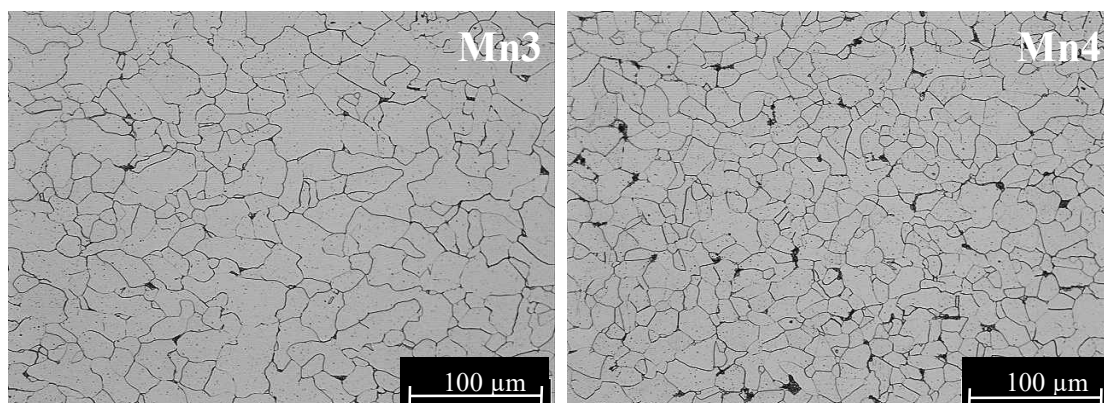


Figura 5.17 - Comparação das microestruturas dos aços laminados a quente Mn3 e Mn4.

A Figura 5.18 mostra a análise comparativa entre a fração volumétrica de carbonetos dos aços Mn3 e Mn4, pelo gráfico “boxplot”, com os valores médios.

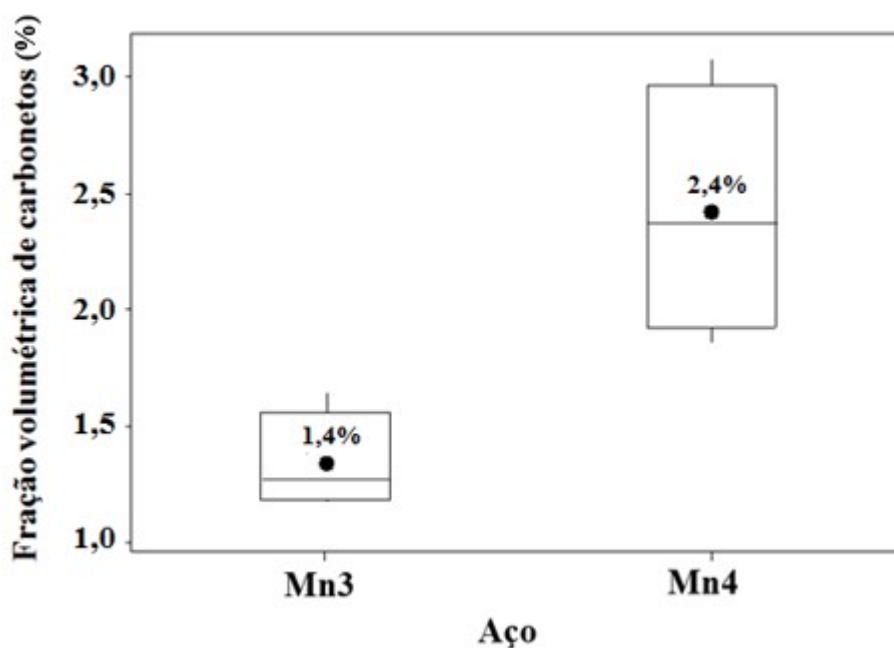


Figura 5.18 - Fração volumétrica de carbonetos nos aços laminados a quente Mn3 e Mn4.

Nota-se que os resultados indicam uma maior presença de carbonetos na matriz ferrítica do aço Mn4. Nas caixas de intervalo apresentadas, todos os dados de fração volumétrica do aço Mn3 são inferiores ao valor mais baixo do aço Mn2. Consequentemente, sua quantidade de carbono em solução sólida na matriz ferrítica é menor, resultando em uma maior resistência ao envelhecimento.

A Figura 5.19 mostra o gráfico “boxplot”, dos valores médios dos índices de envelhecimento acelerado.

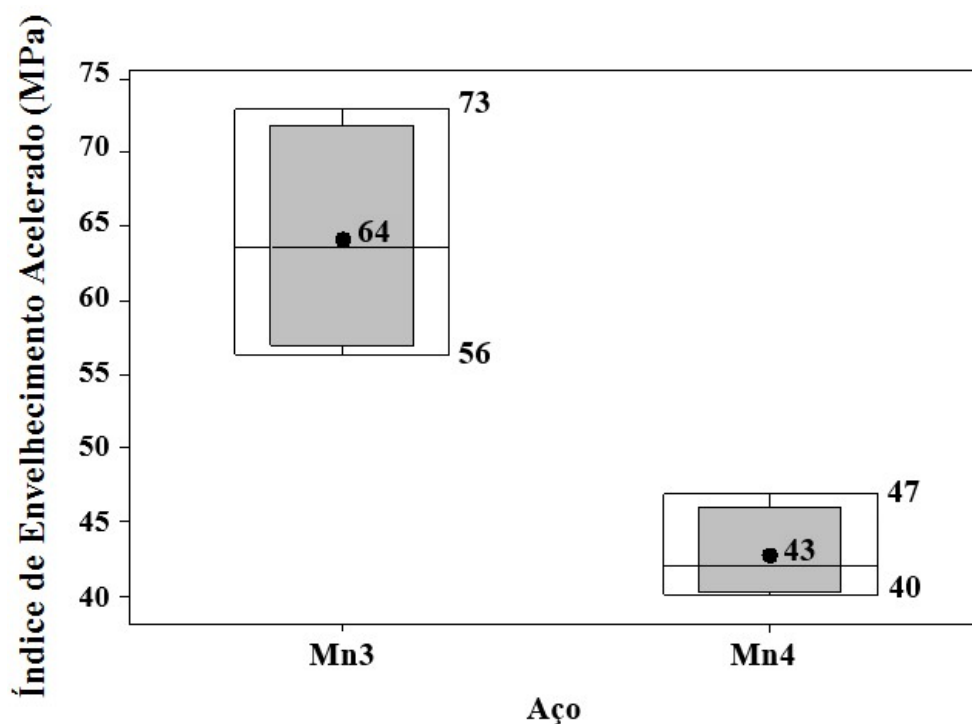


Figura 5.19 - Índices de envelhecimento acelerado nos aços laminados a quente Mn3 e Mn4

Observa-se que, nas caixas do diagrama apresentadas, todos os valores de envelhecimento acelerado relativos ao aço Mn4 são menores que o menor valor para o aço Mn3.

Segundo Humphreys⁽⁷⁴⁾, para o mesmo grau de deformação, os aços de baixo carbono podem apresentar maior densidade de deslocções em torno de partículas grosseiras, reduzindo a difusão de elementos intersticiais na matriz ferrítica, o que também explica a maior resistência ao envelhecimento do aço Mn4. Este aço apresentou maiores teores de Mn e S, resultando em maior formação de MnS no processo de laminação a quente, atuando como sítios de nucleação de carbonetos e reduzindo a quantidade de carbono em solução sólida na matriz ferrítica⁽²⁶⁾.

5.2.2.2 Testes de envelhecimento pela cura da pintura (bake hardening) – Efeito da pré-deformação.

A Figura 5.20 mostra os resultados da soma entre o bake hardening (BH) e o work hardening (WH) para os aços Mn3 e Mn4. Estes resultados foram obtidos considerando-se a área da seção transversal das amostras de tração pré-tensionadas.

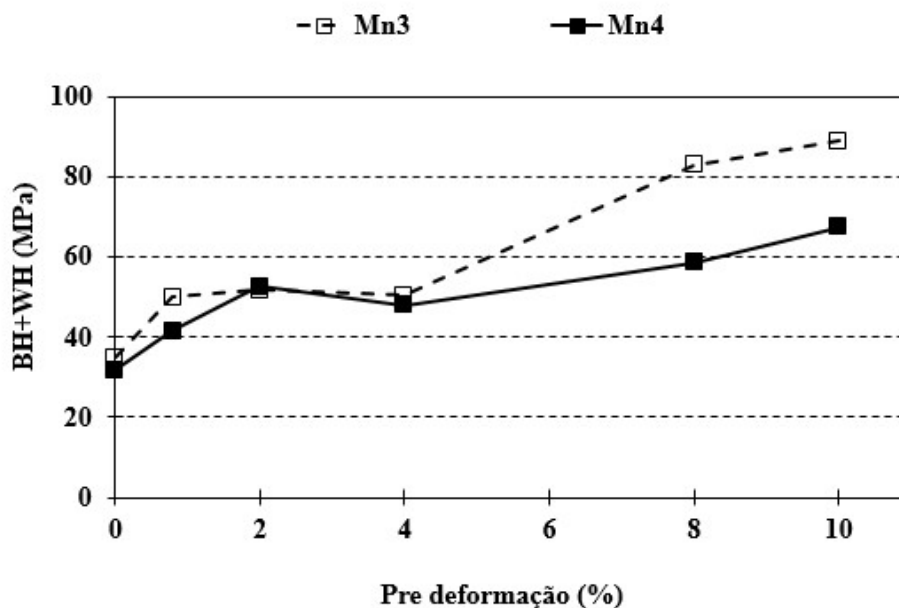


Figura 5.20 - Valores de endurecimento por cura na pintura e endurecimento por deformação nos aços Mn3 e Mn4.

O endurecimento por deformação (WH) causado pelo aumento da densidade de deslocamentos é mais intenso que o endurecimento causado pela difusão de átomos de soluto para a região das deslocamentos, resultando no aumento da soma WH + BH na Figura 5.20, que permanece equivalente para ambos os aços até a pré-deformação de 4%. A partir desse valor, a soma BH+WH BH do aço Mn4 apresenta-se menor, devido ao menor efeito BH deste aço, indicando sua maior resistência ao envelhecimento. A Figura 5.21 mostra apenas o BH para os mesmos aços.

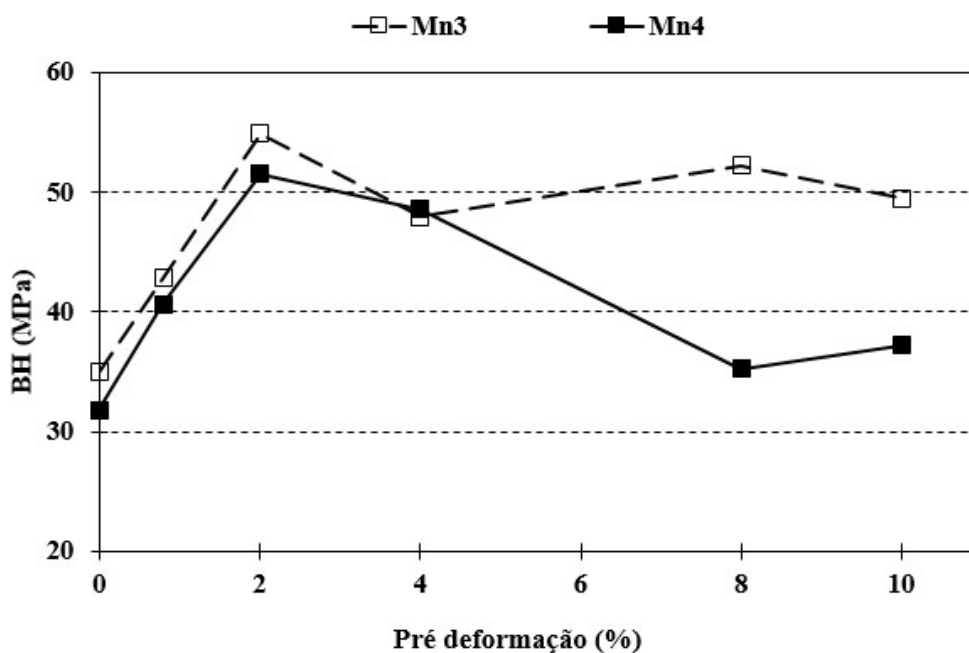


Figura 5.21 - Valores de BH dos aços Mn3 e Mn4

Os resultados de BH foram obtidos considerando as dimensões originais das amostras de tração. Como pode ser observado em ambos os aços, o valor BH aumenta inicialmente com a pré-deformação, atingindo um valor máximo com a pré-deformação de 2%. Para valores subsequentes de pré-deformação, o valor BH diminui, com tendência de estabilização em torno de 50 MPa para aço Mn3 e 38 MPa para aço Mn4. Verifica-se que o aço Mn4, com maior teor de Mn, apresentou menor BH nos valores de pré-deformação maiores que 4%.

Segundo Krieger, Janecek e Estrin⁽⁷⁵⁾, o comportamento do índice de endurecimento com a pré-deformação, com a presença de um ponto máximo, pode ser explicado em função das mudanças na estrutura das deslocações e na interação entre deslocações e átomos de carbono em solução sólida. Até 2% da pré-deformação, espera-se um número maior de deslocações móveis na ferrita, sujeito ao teor de carbono constante em solução sólida. A partir da pré-deformação de 2%, a densidade de deslocações aumenta, inibindo a difusão de carbono em solução sólida, resultando na diminuição do índice BH.

Observou-se que o aço Mn4 apresentou menor índice de BH a partir de 2% da pré-deformação. Conforme discutido anteriormente para aços laminados a quente, o Mn tem um papel importante no controle do envelhecimento por deformação, reduzindo a

quantidade de carbono em solução sólida na matriz ferrítica, principalmente pela formação de MnS na laminação a quente. Uma vez que estes precipitados possuem tamanho maior, existe a possibilidade de não serem totalmente fragmentados após a laminação a frio, permanecendo como sítios importantes para a nucleação de carbonetos. De acordo com a Tabela 1, a quantidade de Mn no MnS no aço Mn4 é duas vezes maior.

É importante considerar o maior teor de S no aço Mn4, o que também promove uma maior formação de MnS. No entanto, para o aço Mn4, o teor de Mn na ferrita é quase o dobro do aço Mn3, o que aumenta a distorção na rede cristalina, inibindo a difusão de elementos intersticiais para as regiões de deslocações.

Além da estabilização de carbonetos a partir da formação de MnS, outro mecanismo para a estabilização de C deve ser considerado. Abe et al⁽¹⁶⁾, em um estudo baseado em medições de resistividade elétrica em um aço C-Mn durante o envelhecimento, sugeriram que os átomos de Mn e C em solução sólida na ferrita tendem a formar dipolos de Mn-C, que são dissolvidos durante o tratamento de envelhecimento, dando origem à precipitação de carbonetos.

Vasilyev e Golikov⁽²⁷⁾ concluíram que a adição de Mn aumenta a energia de ativação da difusão de C na ferrita, o que resulta em maior resistência ao envelhecimento. Portanto, é considerável que o elemento Mn reduza a intensidade do envelhecimento não apenas pela formação de precipitados de MnS, atuando como locais preferenciais para a precipitação de carbonetos, mas também em solução sólida, inibindo a difusão de C.

Em vista desses resultados, verifica-se que o teor de Mn em aços de baixo carbono desempenha um papel importante na precipitação de carbonetos.

5.3 Simulação da formação de fases via termodinâmica computacional

A termodinâmica computacional tem sido amplamente utilizada para otimizar projetos de fabricação de aço das mais variadas composições químicas, permitindo elevado nível de assertividade na interpretação microestrutural⁽⁷⁶⁾.

A Figuras 5.22 a 5.25 mostram o resultado da simulação de fases com o uso da termodinâmica computacional pelo software Thermocalc, nos aços Mn1, Mn2, Mn3 e Mn4, nas condições de equilíbrio.

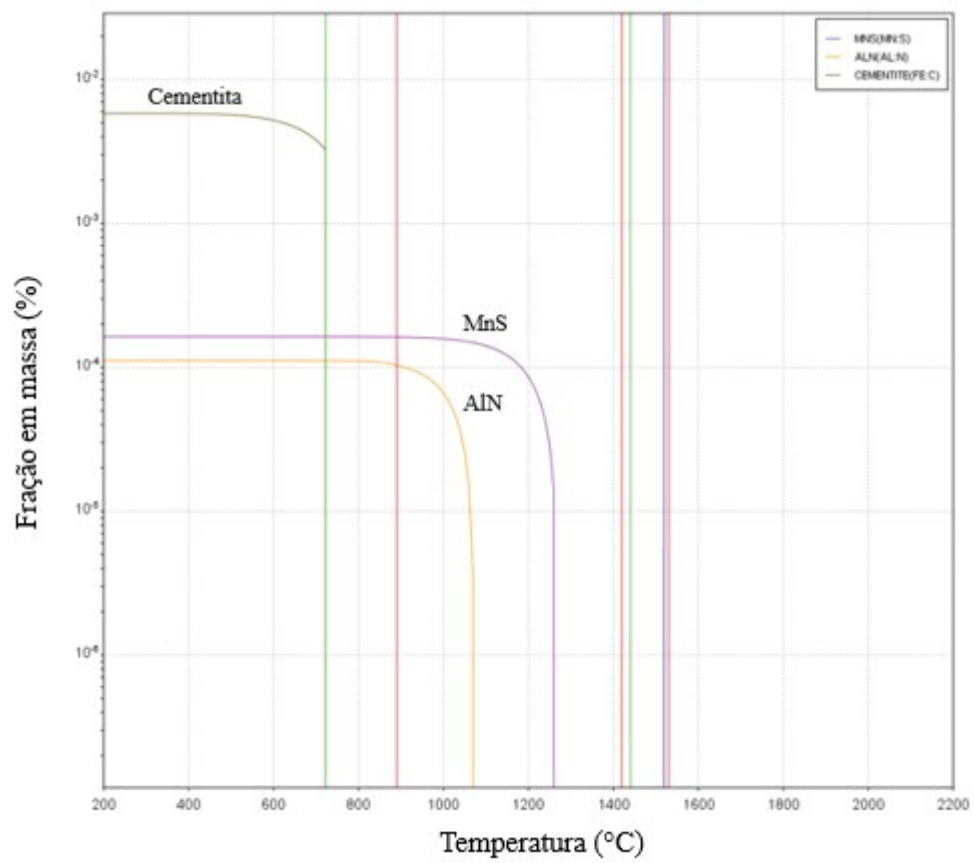


Figura 5.22 - Simulação de fases no aço Mn1

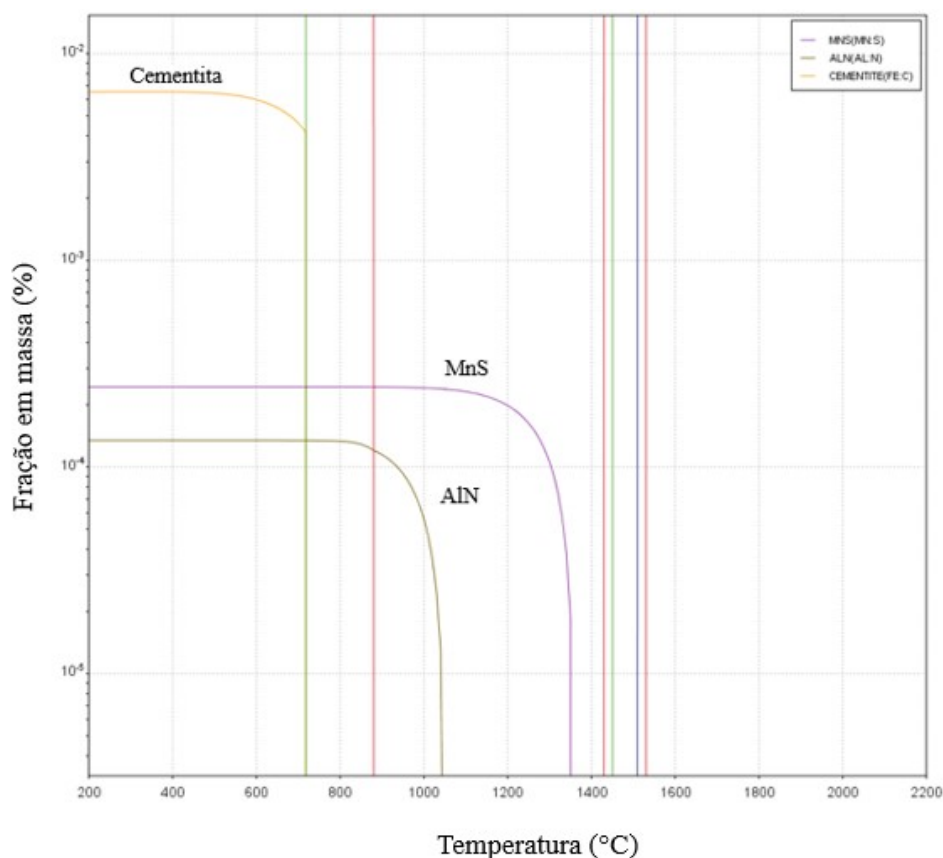


Figura 5.23 - Simulação de fases no aço Mn2

Comparando-se a simulação de fases entre os aços Mn1 e Mn2, nota-se que a nucleação do precipitado MnS no aço Mn2 inicia-se em uma temperatura próxima a 1360°C durante o resfriamento. O aço Mn1, por sua vez, só apresenta a formação de MnS a uma temperatura próxima a 1260°C, indicando uma maior estabilidade do precipitado MnS no aço Mn2. Em relação à formação do AlN nos dois aços, pode-se notar que o fenômeno ocorre de maneira similar. Em relação à cementita, a fração em massa deste precipitado em temperaturas cujo estágio de resfriamento encontra-se avançado, ou seja, abaixo de 500°C, é aproximadamente 10% maior no aço Mn2.

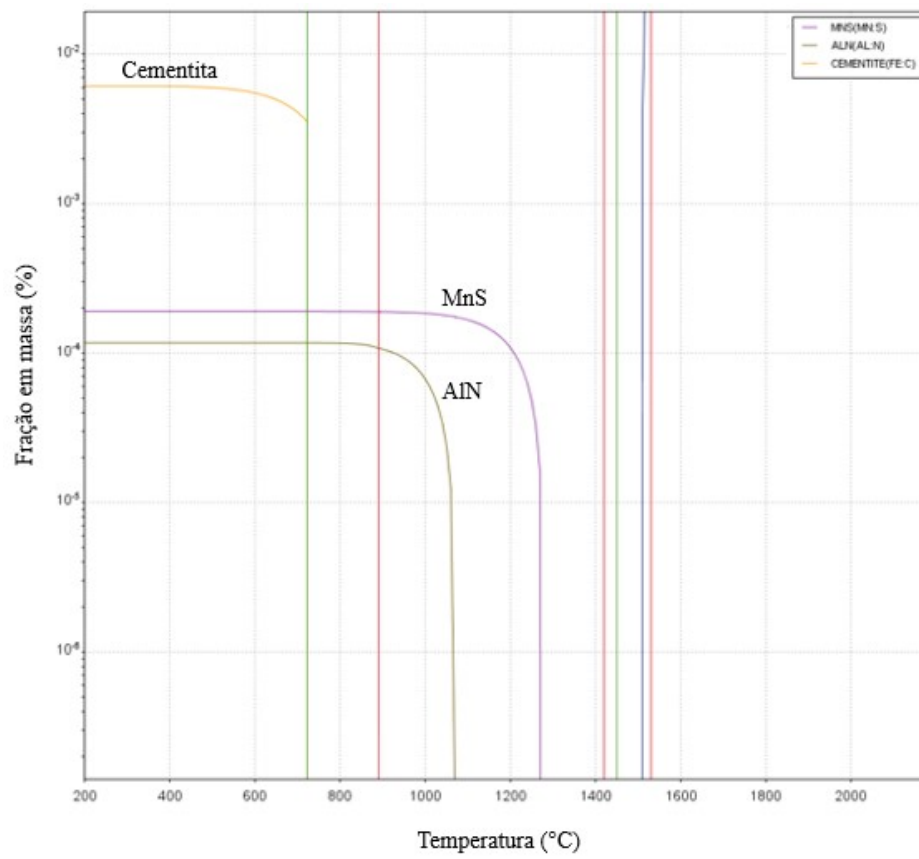


Figura 5.24 - Simulação de fases no aço Mn3

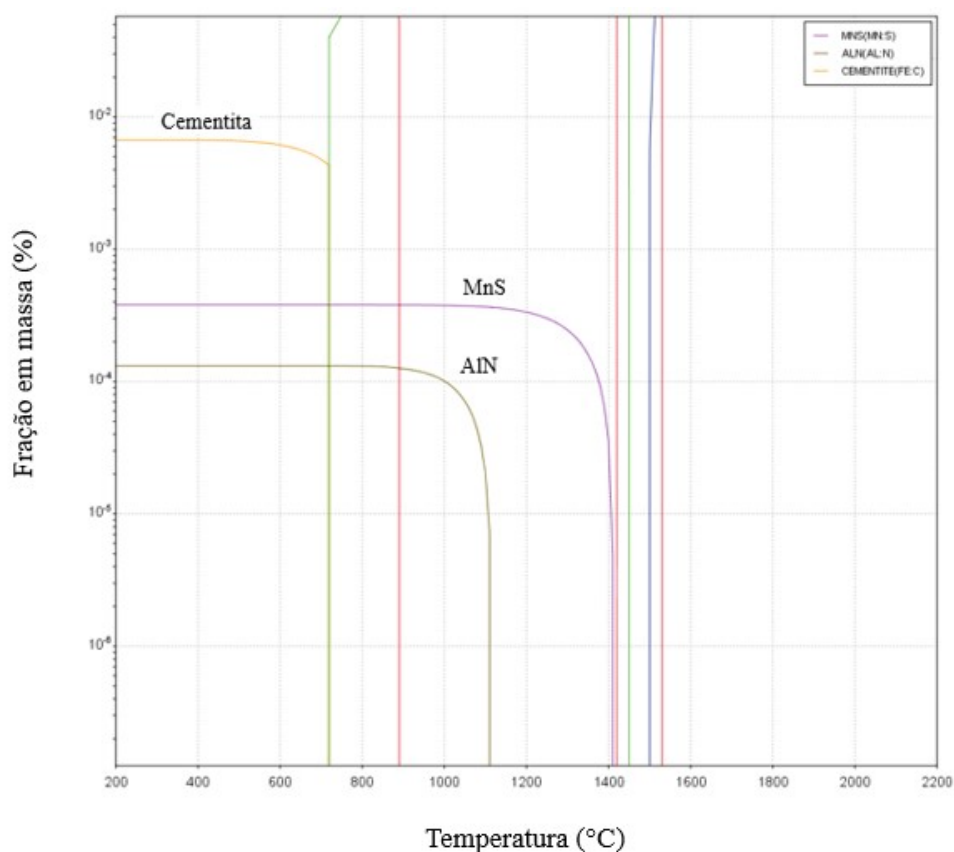


Figura 5.25 - Simulação de fases no aço Mn4

Comparando-se a simulação de fases entre os aços Mn3 e Mn4, nota-se que a nucleação do precipitado MnS no aço Mn4 inicia-se em uma temperatura ligeiramente acima de 1400°C durante o resfriamento. O aço Mn3, por sua vez, só apresenta a formação de MnS abaixo de 1300°C, indicando uma maior estabilidade do precipitado MnS no aço Mn4. Em relação à formação do AlN nos dois aços, pode-se notar que o fenômeno ocorre de maneira similar. Em relação à cementita, a fração em massa deste precipitado em temperaturas cujo estágio de resfriamento encontra-se avançado, ou seja, abaixo de 500°C, é aproximadamente 10% maior no aço Mn4.

Considerando a simulação termodinâmica apresentada nas Figuras 5.22 a 5.25, a maior estabilidade do precipitado MnS nos aços Mn2 e Mn4 está coerente com os teores de Mn e S nestes dois aços, uma vez que os citados teores são maiores que os dos aços Mn1 e Mn3. Relacionando-se este fato com o fenômeno de envelhecimento, aços com formações mais efetivas de MnS oferecem maior estabilização de cementita^(9,25,26), o que pode resultar em maior resistência ao envelhecimento. Os resultados apresentados nas Figuras 5.22 a 5.25 indicam uma maior fração em massa de cementita nos aços Mn2

e Mn4 em estágio avançado de resfriamento, o que está em concordância com os resultados apresentados na seção 5.2.

5.4 Cinética de Envelhecimento

5.4.1 Valores de $BH_{2\%}$ em função do tempo e da temperatura

Com base nos resultados de pré-deformação da Figura 5.21, as influências do tempo e da temperatura de envelhecimento a partir do valor de BH máximo a uma pré-deformação de 2% ($BH_{2\%}$) são mostradas nas Figuras 5.26 e 5.27. Os pontos das curvas correspondem à média de 2 ensaios, com erro médio relativo inferior a 12%.

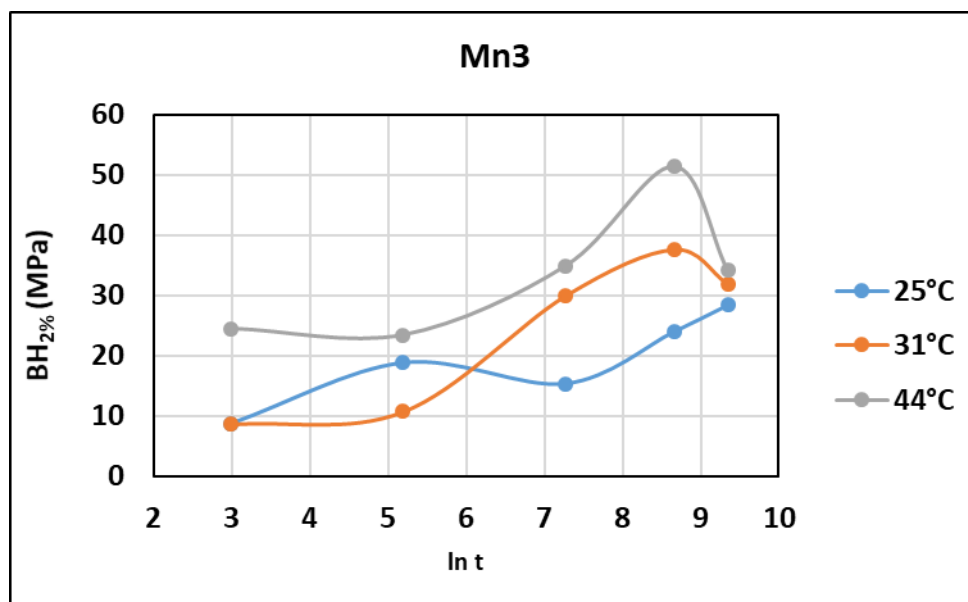


Figura 5.26 – Isotermas para variação do parâmetro $BH_{2\%}$ com o tempo de envelhecimento em minutos – aço Mn3.

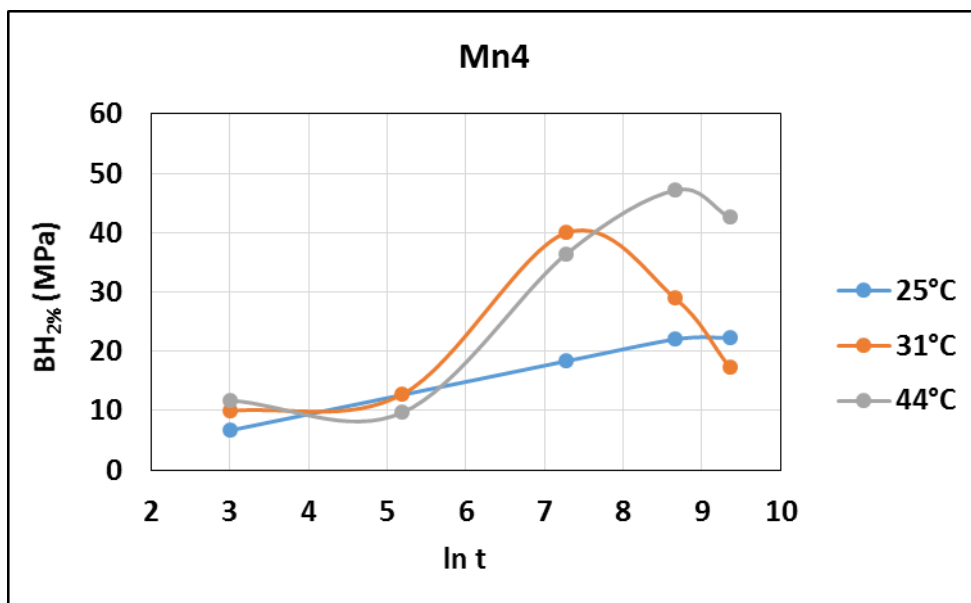


Figura 5.27 – Isotermas para variação do parâmetro BH_{2%} com o tempo de envelhecimento em minutos – aço Mn4.

Nota-se que o comportamento dos dois aços durante o envelhecimento foi caracterizado por apenas um estágio de envelhecimento. Em diversos estudos^(5,21,34,41) este comportamento foi observado em temperaturas abaixo de 50°C, de maneira independente da pré deformação aplicada^(34,39), o que está coerente com os resultados do presente trabalho. Conforme observado por Baird⁽⁷⁾, a difusividade do carbono em baixas temperaturas não seria suficiente para promover o fluxo de átomos de carbono em solução sólida necessário aos dois estágios de envelhecimento, situação mais comum a temperaturas acima de 150°C⁽³⁴⁾.

De acordo com estudos anteriores^(5,34,39), a existência do primeiro estágio pode ser descrita como o ancoramento das deslocções pelo átomos de carbono em solução sólida, e o segundo estágio, pela segregação continuada de átomos de soluto para as atmosferas já saturadas, levando à precipitação de finos carbonetos, coerentes com a matriz ferrítica. A partir da evolução do segundo estágio, os precipitados formados coalescem mediante o fluxo de átomos de carbono e perdem a coerência com a matriz, resultando em uma passagem mais suave das deslocções por estes precipitados⁽³⁸⁾, promovendo em um decréscimo do valor de BH, a partir do seu valor máximo no segundo estágio.

No presente trabalho, os valores de BH, conforme esperado, aumentaram com o tempo e com a temperatura, exceto a partir do tempo 5760 minutos ($\ln t \approx 8,66$), quando o valor de BH apresentou decréscimo às temperaturas de 31°C e 44°C para ambos os aços, sendo que de forma mais acentuada a partir do intervalo de tempo igual a 4 dias ($\ln t = 8,66$), sugerindo a possível ocorrência do fenômeno de superenvelhecimento descrito anteriormente.

Estudos realizados por Wepner⁽³⁵⁾ apontam a possibilidade da ocorrência simultânea do ancoramento das deslocções pelas atmosferas de Cottrell e pela formação de finos precipitados, para uma pré deformação de 2,5%, seguida de um tratamento de envelhecimento a 30°C, situação bastante similar ao presente estudo. Portanto, é considerável que, no único estágio de envelhecimento apresentado, possa ter ocorrido o ancoramento das deslocções por átomos de carbono em solução sólida e por precipitados finos e coerentes com a matriz. A possibilidade da ocorrência da precipitação de carbonetos à temperatura ambiente promovendo o envelhecimento também é citada por Zhu et al⁽⁶⁵⁾.

Conforme o comportamento do aço Mn3 na Figura 5.26, pode-se considerar que entre os tempos de 20 a 1440 minutos ($3,00 \leq \ln t \leq 7,27$), houve somente o ancoramento das atmosferas de Cottrell, entre 1440 minutos e 5760 minutos ($7,27 < \ln t \leq 8,66$), ocorreu a simultaneidade dos mecanismos das atmosferas de Cottrell e da precipitação de finos carbonetos incoerentes com a matriz ferrítica, e após o tempo de 5760 minutos ($\ln t > 8,66$), houve a perda de coerência dos precipitados caracterizando o superenvelhecimento, evidenciado pelo decréscimo do valor BH.

De acordo com a Figura 5.27, supõe-se que o aço Mn4 tenha apresentado um comportamento ligeiramente diferente, sobretudo em relação aos mecanismos de envelhecimento. Em todas as temperaturas testadas, praticamente não houve envelhecimento entre os tempos de 20 e 180 minutos ($3,00 \leq \ln t \leq 5,19$). Imediatamente após este tempo, pode-se inferir pela inclinação das isotermas de 31°C e 44°C, que a simultaneidade dos mecanismos das atmosferas de Cottrell e da precipitação de finos carbonetos incoerentes com a matriz ferrítica possa ter ocorrido de forma mais precoce nestas temperaturas, em comparação com as mesmas isotermas do aço Mn3. À temperatura de 31°C, o superenvelhecimento acontece a partir de 1440 minutos ($\ln t > 7,27$), e à temperatura de 44°C, a partir de 5760 minutos ($\ln t > 8,66$), tempo exatamente igual ao do aço Mn3, no entanto, com menor valor de BH em relação ao aço Mn3 na mesma condição.

A hipótese da precipitação de finos carbonetos ter ocorrido mais rapidamente no aço Mn4 baseia-se na sua maior tendência para a formação de carbonetos, sustentada pelo seu maior teor de Mn. Conforme trabalhos anteriores^(16,74), a cementita precipita-se como uma partícula coerente quase globular. As experiências com adições Mn mostraram que entre a temperatura ambiente e 300°C, descontinuidades no comportamento da precipitação podem acontecer, tais como a construção de vales potenciais que atuam como catalisadores de sítios adicionais para a nucleação da cementita.

As figuras 5.28, 5.29 e 5.30 mostram para cada temperatura, a variação do valor $BH_{2\%}$ nos dois aços.

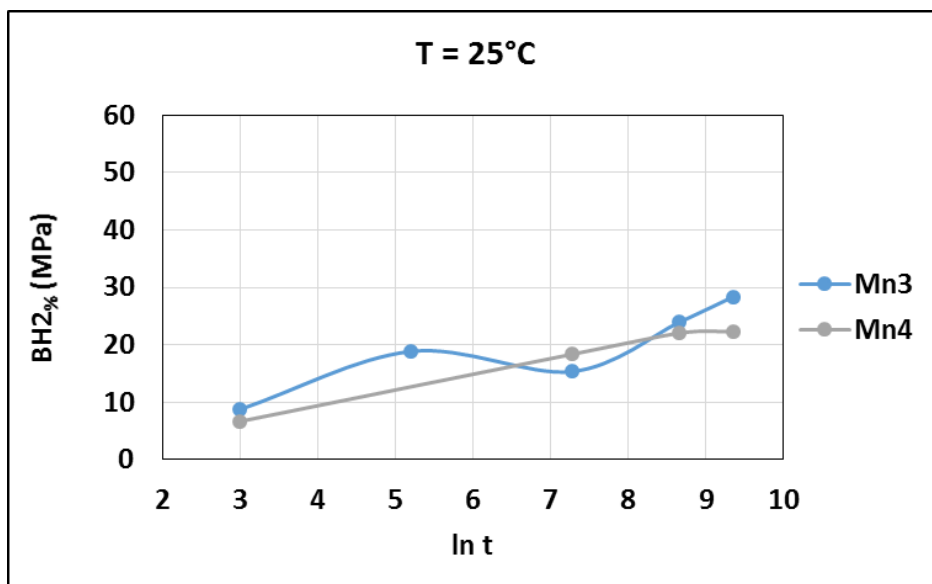


Figura 5.28 – Isotermas para variação do parâmetro $BH_{2\%}$ com o tempo de envelhecimento em minutos – $T = 25^{\circ}\text{C}$.

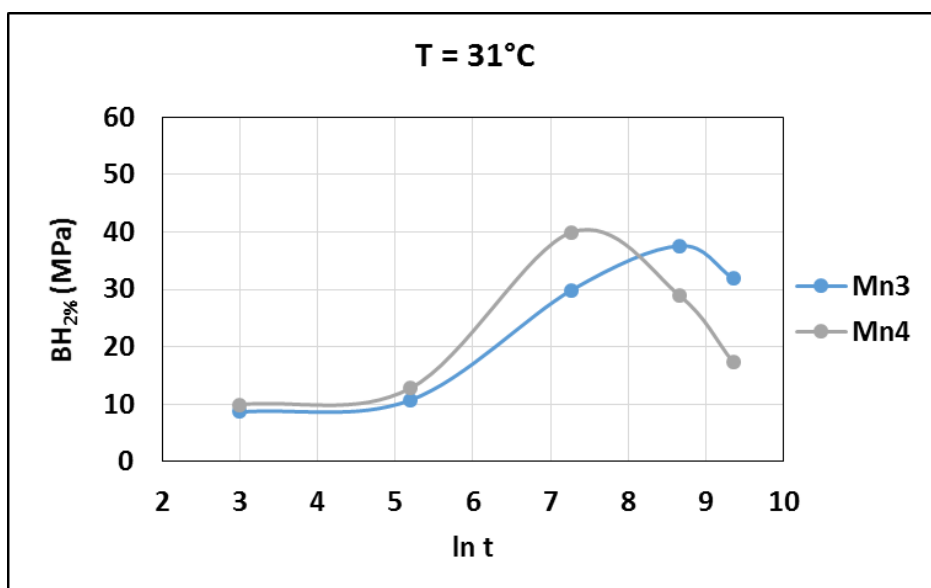


Figura 5.29 – Isotermas para variação do parâmetro $BH_{2\%}$ com o tempo de envelhecimento em minutos – $T = 31^{\circ}\text{C}$.

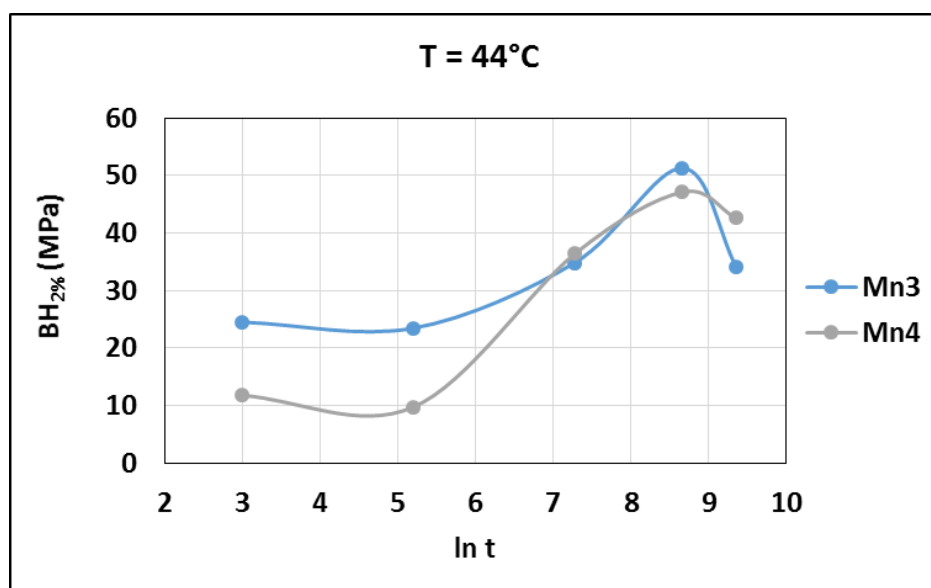


Figura 5.30 – Isotermas para variação do parâmetro $BH_{2\%}$ com o tempo de envelhecimento em minutos – $T = 44^{\circ}\text{C}$.

Conforme Figura 5.28, à temperatura de 25°C os dois aços apresentaram a praticamente a mesma resistência ao envelhecimento, sendo que os valores de $BH_{2\%}$ não superaram 30 MPa. À temperatura 31°C , como é mostrado na Figura 5.29, nota-se maior resistência ao envelhecimento do aço Mn4 em relação ao aço Mn3 a partir de

5760 minutos ($\ln t \approx 8,66$), sendo que os valores de $BH_{2\%}$ em ambos os aços se mostraram menores que 40 MPa. À temperatura de 44°C, o aço Mn4 mostrou-se mais resistente ao envelhecimento, e ambos os aços não apresentaram o valor de $BH_{2\%}$ acima de 52 MPa, de acordo com a Figura 5.30. Em linhas gerais, os resultados apresentados nas Figuras 5.28 a 5.30 estão coerentes com estudos anteriores ^(5,21,34,41), sendo que o aço Mn4, cujo teor de Mn é maior, mostrou-se mais resistente ao envelhecimento nas condições de tempo e temperatura utilizadas.

5.4.2 Determinação dos parâmetros cinéticos a partir dos valores de $BH_{2\%}$

Os resultados apresentados na seção 5.4.1 foram utilizados para determinação dos parâmetros cinéticos que descreveram o envelhecimento após pré deformação dos aços estudados. O modelo empregado, conforme discutido na seção 3.7, foi baseado em duas hipóteses fundamentais: (a) a cinética do fenômeno de envelhecimento é controlada pelo transporte de soluto na matriz; (b) a concentração de intersticiais disponíveis para ancorar as deslocções diminui à medida que o envelhecimento progride. A hipótese do esgotamento do soluto, originalmente proposta por HARPER⁽³⁶⁾, como uma extensão do modelo de COTTRELL e BILBY⁽¹⁾, resulta numa relação entre a fração envelhecida, Y , e o tempo de envelhecimento, t , expressa pela equação 3.11:

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

na qual a constante k_v é dada pela equação 3.12:

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

sendo k_0 uma constante, ΔH a energia de ativação do fenômeno controlador da cinética, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta. A equação 3.11, aplicada ao estudo do envelhecimento, é a generalização da equação de Harper, considerando que o expoente do tempo, m , é função das características geométricas do caminho de difusão, isto é, depende de que maneira as deslocções estão arrançadas, e da forma com a qual o potencial de interação entre a deslocção e o átomo de soluto varia com a

distância entre os dois. O cálculo da fração envelhecida em termos da variação do valor BH é feito por meio da equação 4.1, ajustada para a pré-deformação de 2,0% em tração:

$$Y = BH_{2\%,t} / BH_{2\%,\text{máx}}$$

Na qual $BH_{2\%,t}$ é o valor BH para uma pré deformação em tração de 2% após um tempo t de envelhecimento a uma dada temperatura e $BH_{2\%,\text{máx}}$ é o valor máximo de BH atingido nessa temperatura.

A linearização da fração envelhecida a partir dos dados de variação do valor $BH_{2\%}$, de acordo com o procedimento descrito na seção 3.7, é apresentada nas Figuras 5.31 e 5.32.

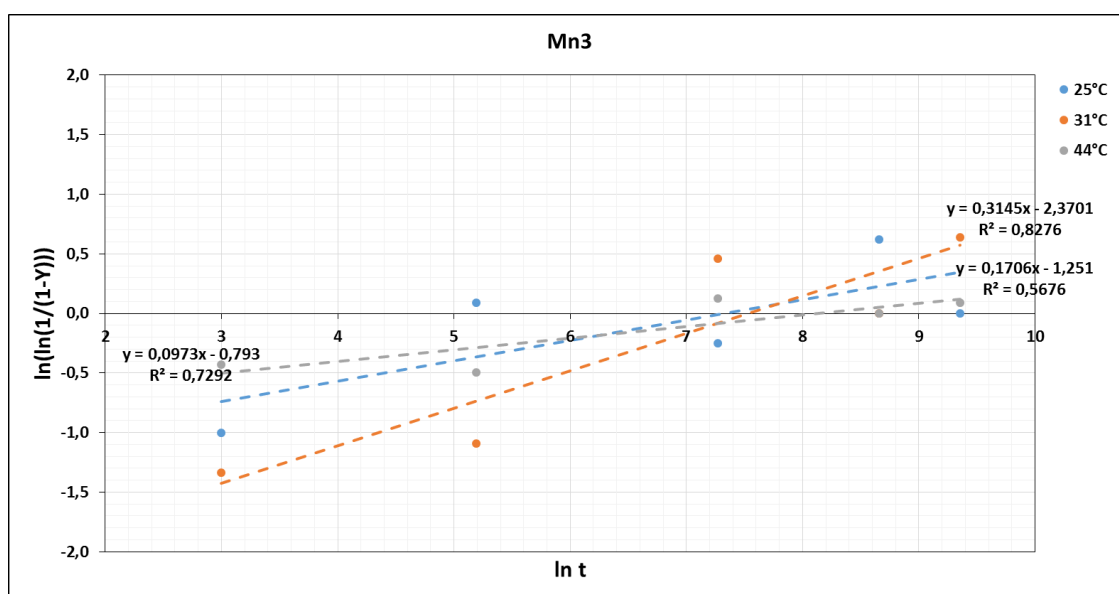


Figura 5.31 – Linearização da fração envelhecida determinada para o aço Mn3 pela variação do valor $BH_{2\%}$. Tempo de envelhecimento em minutos.

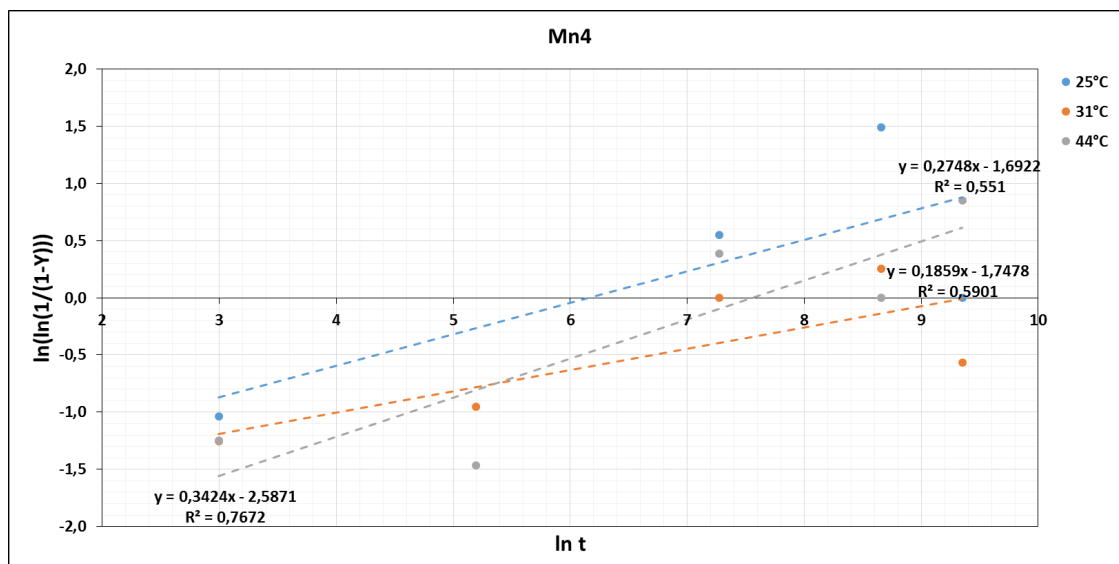


Figura 5.32 – Linearização da fração envelhecida determinada para o aço Mn4 pela variação do valor $BH_{2\%}$. Tempo de envelhecimento em minutos.

O ajuste dos pontos pelo método dos mínimos quadrados é dado pelas linhas pontilhadas, 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 5.2.

Tabela 5.2 – Parâmetros cinéticos

T°C	Mn3					Mn4				
	1/T (K)	ln Kv	m	m.lnKv	r^2	1/T (K)	ln Kv	m	m.lnKv	r^2
25	0,0034	7,33	0,17	1,25	0,57	0,0034	6,16	0,27	1,69	0,55
31	0,0033	7,54	0,31	2,37	0,83	0,0033	6,69	0,19	1,24	0,59
44	0,0032	8,15	0,10	0,79	0,73	0,0032	7,56	0,34	2,59	0,77

Examinando os dados apresentados nessa Tabela, observa-se que o valor do expoente do tempo está variando entre 0,10 e 0,31 para o aço Mn3, e entre 0,19 e 0,34 para o aço Mn4. Observa-se, também, um aumento da constante de velocidade com a elevação da temperatura de envelhecimento, conforme esperado. Por fim, nota-se que os coeficientes de correlação são superiores a 0,55, indicando que a equação 3.11 descreve

razoavelmente a variação da fração transformada com o tempo, dadas as condições dos experimentos que simularam a realidade da escala industrial.

Conforme a Tabela 5.2, nota-se que o aço Mn3 apresentou maiores valores logarítmicos da constante de velocidade, se comparados com os mesmos valores relativos ao aço Mn4, o que indica o maior potencial de envelhecimento do aço Mn3.

Os valores do expoente do tempo caracterizam a geometria do caminho dos átomos de soluto em direção às deslocações⁽³⁶⁾. Em estudos realizados por Snick et al⁽⁵⁾, Baker, Parker e Daniel⁽³⁹⁾ e Vandeputte e Cooman⁽⁴²⁾, este parâmetro foi determinado com o valor de 0,67, o que caracteriza, segundo estes autores, um fluxo tridimensional de átomos de C em solução para a formação das atmosferas de Cottrell no entorno das deslocações. Zener⁽⁴⁵⁾, por sua vez, encontrou o valor de igual a 0,50, indicando o ancoramento das deslocações pela formação do carboneto ϵ em forma de plaquetas em planos (100) da ferrita, caracterizado por um fluxo unidirecional de átomos de soluto, normal em relação à interface deste carboneto e a ferrita. Em trabalhos posteriores^(13,77), valores de m próximos a 0,30 foram encontrados, indicando o ancoramento das deslocações pelo mesmo carboneto ϵ e levando-se em conta as variações da geometria do arranjo das deslocações. De acordo com os valores do expoente do tempo obtidos no presente trabalho, verifica-se que o ancoramento das deslocações foi, pelo menos em grande parte, caracterizado pela presença de carbonetos, o que está de acordo com o que foi discutido na seção 5.4.1.

5.4.3 Cálculo da energia de ativação

A energia de ativação do fenômeno controlador da cinética de envelhecimento pode ser calculada pela inclinação da reta obtida pelo ajuste de $\ln kv$ com o inverso da temperatura, $-\Delta H/R$, de acordo com a equação 3.12. Dessa forma, foram obtidos para o único estágio de envelhecimento dos aços Mn3 e Mn4, valores de ΔH iguais a 34 kJ/mol e 57 kJ/mol, conforme Figuras 5.33 e 5.34, respectivamente. Lindstrand⁽⁷⁸⁾ estimou o valor de 37 kJ/mol e Zhu⁽⁷⁹⁾ determinou por fricção interna valor de ΔH igual a 57 kJ/mol, ambos os estudos relativos à precipitação de carbonetos às temperaturas próximas à ambiente, utilizando aços com teor de C similares aos dos aços estudados. Em um trabalho realizado por VASILYEV, LEE e KUZMIN⁽⁵¹⁾, foi obtida uma energia de ativação de 56 kJ/mol para o estágio de envelhecimento creditado à formação de clusters e/ou carbonetos de transição, para um aço Bake Hardenable. Esse resultado está

de acordo com o valor de energia de ativação determinado por TAPASA, OSETSKY e BACON⁽⁵²⁾ para a migração do carbono ao longo das linhas de deslocções em aresta no ferro α , 51 kJ/mol.

A validade destes resultados é considerável, mediante comparações com os valores obtidos por outros autores^(13,77), a partir das condições de composição química, tratamentos térmicos anteriores, níveis de pré-deformação e tratamentos térmicos de envelhecimento em diferentes tempos e temperaturas. Por exemplo, a energia de ativação obtida por Murari⁽⁷⁷⁾, em aços *dual phase* processados em escala piloto, foi de aproximadamente 68 kJ/mol para o primeiro estágio de envelhecimento. Os aços *dual phase* são menos envelhecíveis do que os aços de baixo teor de carbono acalmados ao alumínio, pela sua maior densidade de deslocções no entorno da martensita, o que reduz a difusividade de elementos intersticiais na ferrita.

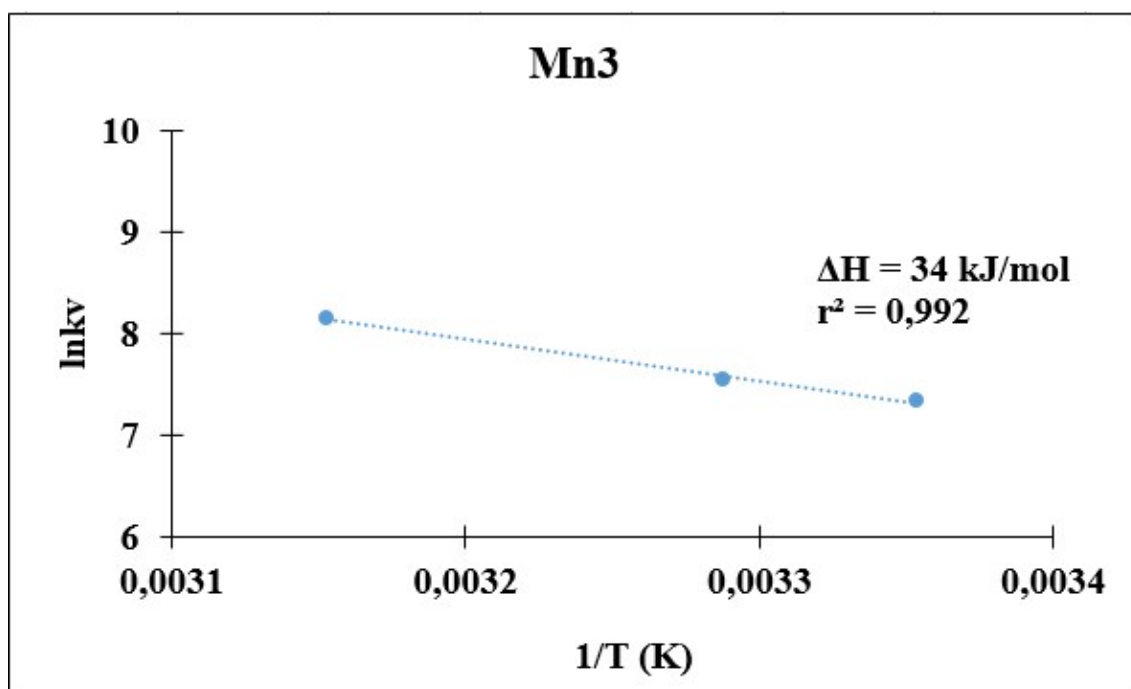


Figura 5.33 – Variação de $\ln K_v$ para o aço Mn3 em função do inverso da temperatura absoluta.

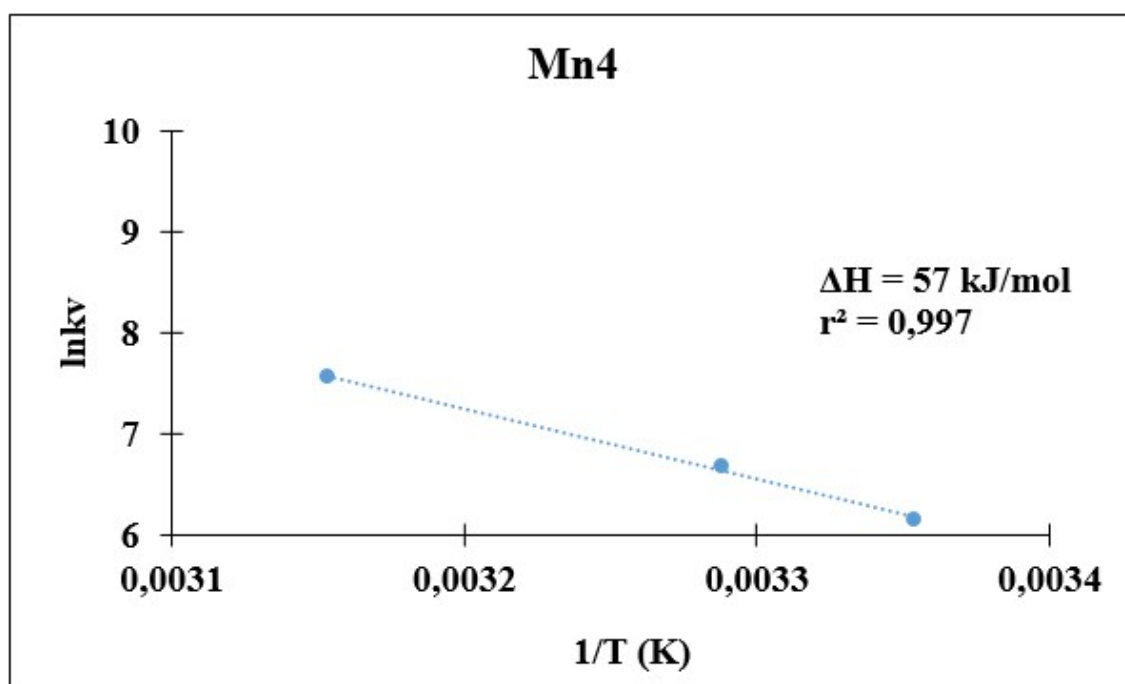


Figura 5.34 – Variação de $\ln K_v$ para o aço Mn4 em função do inverso da temperatura absoluta.

Os resultados dos parâmetros cinéticos m e ΔH obtidos indicam a difusão do elemento intersticial carbono para as regiões de deslocações na ferrita, como o fenômeno controlador do envelhecimento⁽¹⁾ em estágio único, descrito por uma lei cinética com expoente do tempo m entre 0,20 e 0,30, e ΔH aproximadamente maior em 25% ao se aumentar o teor de Mn de 0,16% para 0,30%. A partir dos resultados apresentados, conclui-se que, o mecanismo de envelhecimento foi promovido pelo ancoramento das deslocações pelo fluxo de átomos de carbono em solução sólida, e também pela formação de finos precipitados, fenômeno que observado com mais intensidade no aço Mn4.

5.4.4 Correlação da energia de ativação com os parâmetros estudados

Tendo em vista a energia de ativação como o principal parâmetro de comparação entre as resistências ao envelhecimento, conclui-se que os valores da energia de ativação aparente obtidos estão coerentes não só com os resultados relativos às demais características estudadas, tais como tamanho médio e fração volumétrica dos carbonetos

e sulfetos de Mn obtidos no processo de fabricação, mas também com os índices de envelhecimento obtidos nas diversas pré deformações testadas e com as frações em massa das fases em equilíbrio.

Os aços sem adição de boro que apresentaram menor tendência ao envelhecimento, Mn2 e Mn4, tinham em sua composição química maiores teores de C, contudo maiores teores de Mn. Neste trabalho, foi observado que, utilizando-se teores de Mn adequados, é possível substituir aços acalmados ao alumínio com adição de boro, obtendo a mesma resistência ao envelhecimento, mediante a adequada utilização de parâmetros de processo, tais como temperatura de encharque de placa, temperaturas de acabamento e bobinamento na laminação a quente, redução a frio, ciclo de recozimento e laminação de encruamento, o que faz do tratamento térmico anterior um fator decisivo na resistência ao envelhecimento dos aços.

Variações em um só parâmetro de processo dentre os anteriormente citados podem influenciar de maneira incisiva a resistência ao envelhecimento, como por exemplo, a temperatura de bobinamento. Utilizando-se este parâmetro em patamares elevados (730°C), utilizados em prol da resistência ao envelhecimento mediante coalescimento de precipitados ao final da laminação a quente, é possível que parte dos precipitados sejam dissolvidos, se for utilizada uma temperatura de encharque elevada no recozimento (760°C).

5.5 Análise estatística do incremento de dureza em função do tempo

A correlação entre os valores de dureza HRb e limite de escoamento é mostrada na Figura 5.35. As variações do incremento médio de dureza nos aços 1, 2 e 3 estão discriminadas na Figura 5.36.

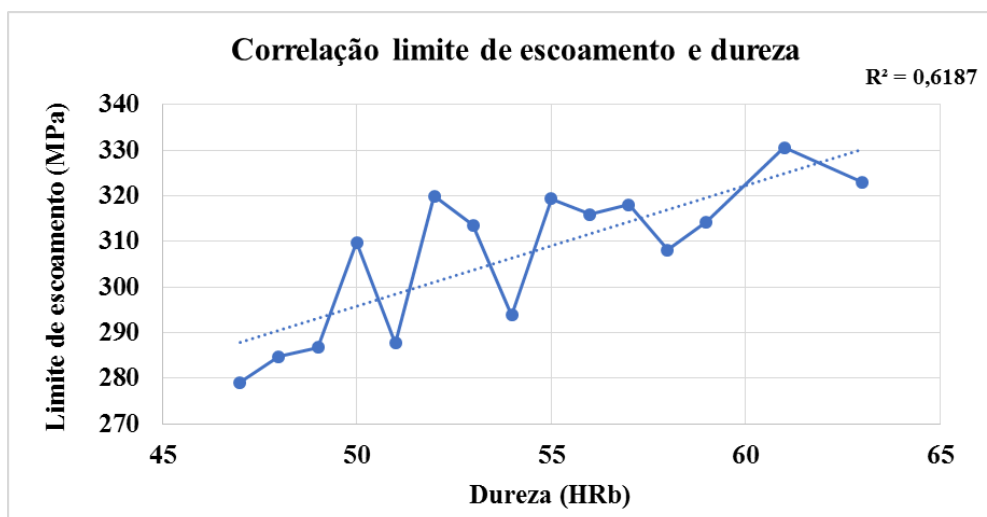


Figura 5.35 – Correlação entre dureza e limite de escoamento

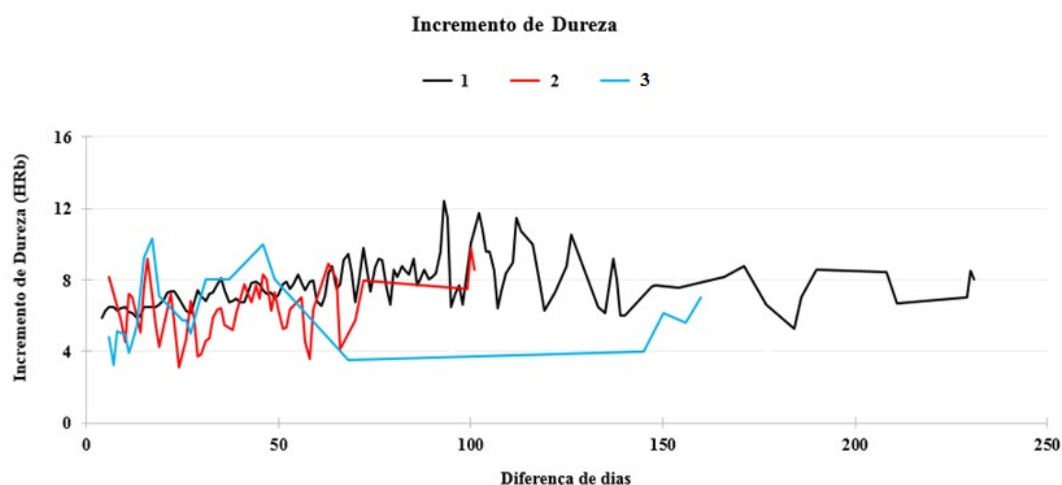


Figura 5.36 – Incremento médio de dureza a partir do tempo entre a linha de galvanização e a pré pintura.

A Figura 5.35 mostra razoável correlação entre os valores de dureza e limite de escoamento medidos, o que valida a utilização da dureza para se realizar uma análise comparativa de envelhecimento dos aços 1, 2 e 3. Considerando os resultados discriminados na Figura 5.36, o tempo no eixo das abcissas foi medido entre o dia da medição da dureza na linha de galvanização e o dia da medição antes do processamento na linha de pré pintura, o que define a diferença em dias entre as duas medições. O incremento de dureza ocorreu entre os dias das duas medições. Os aços analisados apresentaram os teores médios de C, Mn, N, B e Al conforme a Tabela 5.3:

Tabela 5.3 – composição química dos aços 1,2 e 3.

	Aços		
	1	2	3
%C	0,033	0,038	0,045
%Mn	0,15	0,16	0,21
%N	0,0039	0,0039	0,0041
%B	0,0027	0,0018	0,0002
%Al	0,039	0,034	0,040

Conforme a Figura 5.36, nota-se que o aço 3 mostrou-se mais resistente ao envelhecimento se comparado com os aços 1 e 2, após aproximadamente 60 dias, e após o período de aproximadamente 170 dias, mais resistente ao envelhecimento se comparado ao aço B1. O mecanismo de controle de envelhecimento dos aços 1 e 2 é decorrente da adição de boro para a estabilização do nitrogênio, enquanto no aço 3, o manganês é o principal elemento estabilizador de carbono. Nota-se que o aço 3 passou por um período de aproximadamente 50 dias apresentando instabilidade na diferença de dureza, o que pode ser creditado à movimentação de átomos intersticiais de C para a formação das atmosferas de Cottrell para as deslocções. Após este período, pode-se inferir a maior intensidade de formação de carbonetos incoerentes com a matriz ferrítica. Observando-se o comportamento do aço 1, nota-se o período de instabilidade de dureza entre 90 e 140 dias aproximadamente, quando a diferença de dureza começa a diminuir. Portanto, pode-se inferir que a formação de carbonetos incoerentes com a matriz ferrítica no aço 1 foi tardia em relação ao aço 3, o que está em concordância com a discussão dos resultados apresentados na seção 5.4.

6. CONCLUSÃO

As propriedades mecânicas dos aços com adição de B e dos aços com adição de Mn, bem como os seus tamanhos de grão ferrítico se apresentaram similares, mesmo com as diferentes condições de temperatura de bobinamento na laminação a quente e temperatura de encharque na linha de zincagem, o que facilitou a comparação entre as performances na resistência ao envelhecimento.

O índice de envelhecimento natural não apresentou variações significativas entre os aços estudados, mostrando-se próximo a 20 MPa, indicando uma possível substituição de aços enriquecidos com B pelos enriquecidos com Mn, aliando a redução de custo de produção à maior produtividade pela redução das paradas dos equipamentos por ruptura de solda.

O índice de envelhecimento acelerado apresentou significativa relação com a precipitação de carbonetos e o %Mn. Os aços com maior teor de Mn possuem maior tendência de estabilização de carbonetos a partir dos sítios de MnS, reduzindo o teor de carbono em solução sólida na ferrita, o que foi comprovado com a maior presença de MnS tendendo a favorecer o aumento do tamanho dos carbonetos, bem como a sua fração volumétrica.

O nível de pré-deformação no qual os aços com adição de Mn apresentaram um valor de BH máximo foi 2%, sendo que o aço com maior %Mn apresentou menor índice de BH a partir do citado nível de pré-deformação, possivelmente pela estabilização mais efetiva de carbonetos, conforme citado anteriormente. O maior %S também promove uma maior formação de MnS. No entanto, para o aço Mn4, o teor de Mn na ferrita é quase o dobro do aço Mn3, o que também aumenta a distorção na rede cristalina, inibindo a difusão de elementos intersticiais para as regiões de deslocamentos.

Em concordância com os resultados relativos ao tamanho de partículas e frações volumétricas de cementita (carbonetos) e de MnS, os resultados da simulação termodinâmica no equilíbrio indicam a maior estabilidade do precipitado MnS e da cementita nos aços com maior %Mn.

Os resultados relativos à cinética de envelhecimento indicam que os aços com maior %Mn possuem menor tendência ao envelhecimento, em relação aos de menor teor, devido à sua maior energia de ativação do fenômeno. O envelhecimento foi caracterizado em um único estágio, constituído pela difusão de carbono para as regiões de deslocamentos móveis na ferrita, cujo ancoramento foi resultante não só pelo fluxo de carbono em solução sólida, mas também pela formação de finos carbonetos. A lei cinética apresentou expoente do tempo n próximo a 0,20 e 0,30 e ΔH aproximadamente maior em 25% ao se aumentar o teor de Mn de 0,16% para 0,30%. Foi verificado que, os resultados relativos à energia de ativação do fenômeno de envelhecimento dependem não só das temperatura e dos tempos empregados, mas também da composição química, do tratamento térmico anterior e dos níveis de pré-deformação empregados.

Conforme os resultados apresentados na análise estatística de dureza medida entre as linhas de galvanização e pré pintura, os resultados indicaram a eficácia do manganês para promover resistência ao envelhecimento, à temperatura ambiente.

7. CONTRIBUIÇÃO ORIGINAL E RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Em relação à contribuição original do presente trabalho, pode-se destacar a determinação de uma lei cinética que descreveu o mecanismo de envelhecimento de aços acalmados ao alumínio a partir da adição de Mn, produzido inteiramente em escala industrial, na qual a exposição do aço às diversas variações no processo, muitas das vezes desconhecidas, não pode ser simulada em escala piloto. As variações de tempo e temperatura de envelhecimento retrataram a realidade logística entre fornecedores e clientes, o que ajudou a consolidar a adição de Mn como técnica eficaz para o aumento da resistência ao envelhecimento a um menor de custo de produção, sem comprometer requisitos de propriedades mecânicas e qualidade superficial.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se a realização de um trabalho similar, considerando a influência da variação de teores de outros elementos substitucionais, tais como silício, fósforo e cromo, na resistência ao envelhecimento de aços acalmados ao alumínio.

Recomenda-se uma investigação detalhada, via microscopia eletrônica de transmissão, do mecanismo pelo qual o precipitado MnS atua como sítio preferencial para nucleação de cementita e demais carbonetos.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) COTTRELL, A. H.; BILBY, B. A. Dislocation Theory of Yielding and Strain Aging of Iron. Proc. of Phys. Soc. LXIII, I-A, p. 49-92, 1949.
- (2) LESLIE, W. C. The Physical Metallurgy of Steels. Mc Graw-Hill. New York, NY, 396p.,1982.
- (3) VEIGA R. G. A, M. PEREZ. Effect of the Stress Field of an Edge Dislocation on Carbon Diffusion in α -Iron: Coupling Molecular Statistics and Atomistic Kinetic Monte Carlo. Phys. Rev., V. 82 054103 1-11, 2010.

- (4) REED-HILL, R. E. *Princípios de Metalurgia Física*. 2 ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 112,312,775p. 1982.
- (5) SNICK, A. V.; LIPS, K.; VANDEPUTTE, S.; DE COOMAN, B. C.; DILEWIJNS, J. Effect of Carbon Content, Dislocation Density and Carbon Mobility on Bake hardening. In: *International Symposium Modern LC and ULC Sheet for Cold forming: Processing and Properties*, Aachem, p. 413-424, 1998.
- (6) HAHN, G. T. – “A model for Yielding with Special Reference to the Yield-Point Phenomena of Iron and Related BCC Metals”. *Acta Metallurgica*, 10, p.727-38, agosto, 1962.
- (7) BAIRD, J. D. Strain Aging of Steel – “A Critical Review”. *Iron and Steel*, vol. 36, p368-374, 1963.
- (8) OKAMOTO, A., TAKAHASHI, M. and HINO, T. - "Development of Bake-Hardenable Al Killed Steel by Box-Annealing Process"; *Transactions ISIJ*, 21 (11), 802-811. 1981.
- (9) PEREIRA, J. F. B., -“Cinética de Envelhecimento após Deformação de Aço Baixo Carbono com Pequenas Adições de Fósforo, Silício e Manganês”. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1986. 108p. (Dissertação Mestrado Em Engenharia Metalúrgica - CPGEM).
- (10) MORGAN, E.R. and SHYNE, J.C. - *Transactions AIME*, 209, 65, (1957).
- (11) HANAI, S.; TAKEMOTO, H., TOKINAGA, Y. and MISUYAMA, Y. – *Transactions ISIJ*, 24(1), p. 17-23 (1984).
- (12) TAKAKAY, T. and HARADA, S., - *TETSU TO HAGANE - JIS*, p. 191, 1982.
- (13) BUONO, V.T.L., ANDRADE, M.S. and GONZALEZ, B.M. “Kinetics of Strain Aging in Drawn Pearlitic Steels”, *Metallurgical and Materials Transactions*, 9(A), 1415-1423p. 1998.
- (14) MASSARDIER, V., E., PATEZOUR, L., SOLER M., and MERLIN J. *Metallurgical and Mater. Transactions*, vol. 36A, pp. 1745-55, 2005.
- (15) YUAN, X., LI, W., PANG, Q., ZHANG, C., and LU, G. – “Study on the Performance and Strain Aging Behavior of Solid-Solution State Low-Carbon” Steel, *Materials Science Engineering A*, 726, p.282–287, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.04.099>
- (16) ABE, H., SUSUKI, T., OKATA, S. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 25 (1984) 215.
- (17) LAVAIRE, N., MERLIN J. and SARDOY V.: *Scripta Materialia*., vol. 44, 553-59, 2001.

- (18) LAVAIRE, N., MASSARDIER, V., and MERLIN J.: *Scripta Materialia.*, vol. 50, pp. 131-35, 2004.
- (19) BORRELY R., and BENKIRAT, D., *Acta Metallurgica.* 33, 855, 1985.
- (20) LAXAR, F.H., FRAME, J.W. and BLICKWEDE, D.J. – *Transactions ASM*, 53, 653, 1961.
- (21) BAIRD, I.D. - "The Effect of Strain Ageing due to Interstitial Solutes on Mechanical Properties of Metals" - *Metallurgical Reviews*, 16p., Review - 149, Institute of Metals, Iron and Steel Institutes, Institute of Metallurgists. 1971.
- (22) MIZUI, N., OKAMOTO, A. – “Proceedings of the Conference on Developments in the annealing of heat Steels”, Cincinnati, OH, 1992, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, pp.247-259, 1992.
- (23) BLICKWEDE, D.J. - *Transactions ASM*, 61, 653, (1968).
- (24) LÜCKL, M., WOJCIK T., KARADENIZ E.P., ZAMBERGUER S., and KOZESCHNIK E., -“Co-Precipitation Behavior of MnS and AlN in a Low-Carbon Steel”, *Steel Research International.*, 2018, <https://doi.org/10.1002/srin.201700342>.
- (25) SOUZA, T.O.S., BUONO, V.T.L., Optimization of the strain resistance in Aluminum killed steels produced by continuous annealing; Usiminas Research Center and Development; Department of Metallurgical and Materials Engineering, Federal University of Minas Gerais, 2002.
- (26) HAYASHIDA, T., SANAGI, S., KAWANO, T., -“Effect of chemical compositions and hot rolling conditions on size and distribution density of MnS in hot rolled steels”, *Proceedings of the 33rd Mechanical Working and Steel Processing Conference*, St. Louis EUA, 20-22 October, The Iron and Steel Society, p. 79-85, 1991.
- (27) VASILYEV, A.A., GOLIKOV, P.A., -“Carbon Diffusion on Coefficient in Alloyed Ferrite”. *Materials Physics and Mechanics*, 39, p 111-119, 2018.
- (28) KIM, J., PARK, K.C., and KIM, D.N., -“Investigating the Fluting Defect in v-Bending Due to the Yield-Point Phenomenon and Its Reduction Via Roller-Leveling Process”, *Journal of Materials Processing Technology*, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.02.016>
- (29) KOLEY, S., KARANI, A., CHATTERJEE, S., and SHOME M., -“Influence of Boron on Austenite to Ferrite Transformation Behavior of Low Carbon Steel Under Continuous Cooling”, *Journal of Materials. Engineering and Performance*, 2018, <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3459-7>
- (30) WATANABE, S., and OTANI, H., -“Precipitation Behavior of Boron in High

- Strength Steel”, Trans. Iron Steel Inst. Jpn, 23, p38–42, 1983.
- (31) SUSKI, C.A. and OLIVEIRA, C.A.S., -“Análise de Precipitados por Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão em um Aço ao Boro (Precipitates Analysis by Scanning Electron and Transmission Microscopy in Boron Steel)”, *Tecnologia em Materiais e Mineração*. 10(4), p 336–345, 2013.
 - (32) BUTLER, J.F., Transactions AIME, 224, 89, (1962).FRITZ, J., Transactions AIME, 3:91, 1974.
 - (33) COTTRELL, A.H. and LEAK, G.M., FIES Institute, 1801 155, 1955.
 - (34) ELSER, P.; HOUARDY, H. P. -“. On the Mechanism of Bake Hardening. Steel Research”, Vol. 64, No. 8/9, p. 431-436, 1993.
 - (35) WEPNER, W.; *Acta Metallurgica*. 5, p.703/10, 1957.
 - (36) HARPER, S. *Physical. Review.*, vol. 83, p. 709-12, 1951.
 - (37) DIETER, GE. *Mechanical Metallurgy*. 2nd ed. McGraw-Hill: Pittsburgh (1976).
 - (38) OROWAN, E., discussion in Symposium on Internal Stresses, p.451, Institute of Metals, Londres, 1947.
 - (39) 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.
 - (40) SILVA, E. M. P. -“Mudança e Estrutura no Desenvolvimento de Materiais”. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG. Departamento de Engenharia Metalúrgica, 1991, 78p. (Seminário apresentado no Concurso para Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Minas Gerais).
 - (41) WERT, C.; ZENER, C. *Physical Review*, 76, 1169, 1949.
 - (42) DE, A. K.; VANDEPUTTE, S.; DE COOMAN, B. C. -“Static Strain Aging Behavior of Ultra Low Carbon Bake Hardening Steel”. *Scripta Materialia*, Vol. 41, No. 8, p. 831-837, 1999.
 - (43) 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.
 - (44) DOREMUS, R. H., Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 218, 596, 1960.
 - (45) ZENER, C. *Journal of Applied Physics*. 20, 1950.

- (46) ROBERTS, C.S.; AVERBACH, B. L.; COHEN, Metallurgical Transactions ASM, 45, 576, 1953.
- (47) GONZALEZ, B. M.; RODRIGUES, P. C. M.; CETLIN, P. R.; COELHO, A. R. Z. -“Strain Aging Kinetics of a Drawn Eutectoid Steel. Proc. Nat. Conf. On Metallurgical Science and Technology”, CENIM, Madrid, vol. 3, p. 39-45, 1990.
- (48) KEMP, I. P.; POLLARD, G.; BRAMLEY, A. N. -“Static Strain Aging in High Carbon Steel Wire”. Materials Science and Technology, vol. 6, p. 331-37, april 1990.
- (49) AARON, H. B.; KOTLER, G. R. -“Second Phase Dissolution”. Metallurgical Transactions, vol. 2, p. 393-408, february 1971.
- (50) WERT, C. A., Physical Review, 79, p. 601-605, 1950.
- (51) VASILYEV, A. A.; LEE, H. C.; KUZMIN, N. L. -“Nature of Strain Aging in Bake Hardening Steel for Automotive Application”. Materials Science and Engineering A. Volume 485, p. 282-289, 2008.
- (52) TAPASA, K.; OSETSKY, Y. N.; BACON, D. J., Acta Materialia, Vol. 55, p.93, 2007.
- (53) OKAMOTO, A.; TAKAHASHI, M.; HINO, T., -“Development of Bake-Hardenable Al-Killed Steel Sheet by Box-Annealing Process”. Transactions ISIJ, 21, (11): p. 802-11, 1981.
- (54) DAVIES, G. M.; THOMPSON, S. J. A., -“Cooperative Development Shapes Future for Automotive Steels”. Steel Times, p. 180-206, 1988.
- (55) HANCE, B. M., LINK, T. M., HOYDICK, D. P., -“Bake Hardenability of Multiphase High-Strength Sheet Steels”. 45th MWSP Conference Proceedings, vol. XLI, 2003.
- (56) SAE Standard J2340, “Categorization and Properties of Dent Resistant, High Strength, and Ultra High Strength Automotive Sheet Steel”, Society of Automotive Engineers, March 17, 1999.
- (57) TANIKAWA, K.; HOSOYA, Y.; KOIKE, T. -“Strain Aging Properties of Extra-Low Carbon Bake Hardenable Cold Rolled Steel Sheets”- NKK Technical Review, 72, p. 33-38, 1995.
- (58) REED-HILL, R. E.; ZHU, T., -“A model for the Flow Stress and Strain Rate Sensitivity in a Refractory Metal”. High Temperature Materials and Process, 6, p. 93-117, 1984.
- (59) WILSON, D. V.; RUSSEL, B.,-“The Contribution of Precipitation to Strain Ageing in Low Carbon Steels”. Acta Metallurgica, 8, p. 468-79, 1960.

- (60) HAM, F. S.,-“Stress-Assisted Precipitation on Dislocations. Journal Applied Physics, vol. 30, p. 915-26, 1959.
- (61) BULLOUGH, R.; NEWMAN, R. C.,-“The Kinetics of Migration of Point Defects To Dislocations”, AERE, HASWELL-Berkshire, p. 26-31, 1969.
- (62) KAMBER, K.; KEEFER, D.; WERT, C., Acta Metallurgica, vol. 9, p. 403-14, 1961.
- (63) BURKE, J. “The Kinetics of Phase Transformation in Metals”, Pergamon Press, London, 179p.
- (64) Metallic Materials – Tensile testing – Part 1: Method of test at room temperature, ISO 6892-1, ISO, p 12-13, 2016.
- (65) ZHU, A., MEYER, A., PINK, E.,-“Effects of medium and low temperature carbides on the Mechanical properties of a low carbon steel. Materials Technology., 12, p. 543-8, 1996.
- (66) ASTM E112-13, A. (2014). AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Determining Average Grain Size. Norma técnica, EUA.
- (67) E562-05, A. (2008). AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count. Norma técnica, EUA.
- (68) CHANG, K., KWAK, J.H.,-“Effect of manganese on aging in low carbon sheet Steels, ISIJ Int., 37(1); 74-79, 1997.
- (69) WHELAN, M.J., -“On the Kinetics of Precipitate Dissolution”, Metal Science Journal, 3; p 95-97, 1969.
- (70) SERAJ, P., SERAJZADEH S., -“Static Strain Aging Behavior of a Manganese-Silicon Steel After Single and Multi-stage Straining”, Journal of Materials Engineering and Performance, DOI: 10.1007/s11665-016-1906-x, 2016.
- (71) ZHENG, X., LIAO, L., KANG, Y., LIU, W., QIU, Q., -“The Effect of Chemical Composition and Processing Technology on the Microstructure, Texture and Earing Behavior of DR Tinplate”, Journal of Materials Engineering and Performance, <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3803-y>, 2018.
- (72) Das, S.,-“Bake Hardening in Low and Medium Carbon Steels”, D.S. Thesis, Indian Institute of Technology; 2012.
- (73) KOZESCHNIK, E., BUCHMAYR, B. -“A contribution to the increase in yield strength during the bake hardening processes. Materials. Technology., 5, p. 224-30, 1997.

- (74) HUMPHREYS, FJ. –“Dislocations and properties of real materials”. M. Loretto: London 1985.
- (75) KRIEGER M., JANECEK M., ESTRIN Y.-“Bake Hardening Behavior of Two Cold Rolled Dual Phase Steels Subjected to Advanced Galvanizing Processing Routes”. 3rd ed. Int. Conference on Thermo-Mechanical Processing of Steels: Padua, 2008.
- (76) LEE H.J., SOHN S.S., LEE S., KWAK J.H., LEE B.J. –“Thermodynamic analysis of the effect of C, Mn and Al on microstructural evolution of lightweight steels”. Scripta Materialia 68, p.339–342, 2013.
- (77) MURARI, FD. –“Cinética de Envelhecimento de Aços Dual Phase de Baixa Resistência Mecânica Laminados a Frio. (Tese de Doutorado), Universidade Federal de Minas Gerais; 2009.
- (78) LINDSTRAND, E., Acta Metallurgica, 3, p. 431/35, 1955.
- (79) ZHU, A.W; NEIFE. S.T. PINK, E. Steel Research, 67, No. II, p. 507/12, 1996.