

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

Tese de Doutorado

**CINÉTICA DE ENVELHECIMENTO
DE AÇOS DUAL PHASE DE BAIXA
RESISTÊNCIA MECÂNICA
LAMINADOS A FRIO**

Autor: Fábio Dian Murari
Orientadora: Professora Berenice Mendonça Gonzalez
Fevereiro/09

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

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

Fábio Dian Murari

**CINÉTICA DE ENVELHECIMENTO DE AÇOS DUAL
PHASE DE BAIXA RESISTÊNCIA MECÂNICA
LAMINADOS A FRIO**

**Tese de Doutorado Apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais**

Área de concentração: Metalurgia Física
Orientadora: Professora Berenice Mendonça Gonzalez

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2009

*Primeiramente a Deus.
À minha esposa, Ana Paula,
aos meus pais, Maria José
e Antônio, ao meu irmão,
Humberto, e aos meus amigos.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer especialmente:

À Professora Berenice Mendonça Gonzalez pela orientação dedicada, pela total disponibilidade, pelos ensinamentos transmitidos e, sobretudo, por sua amizade.

Aos Professores Evando Mirra de Paula e Silva e Dagoberto Brandão Santos e à Dr^a Cynthia Serra Batista Castro e por terem aceitado examinar este trabalho.

Ao colega de trabalho, Dr Túlio Magno Füzessy de Melo, pelas sugestões e discussões enriquecedoras.

À Usiminas pela oportunidade de realizar este trabalho de obtenção do título de doutorado.

Ao Superintendente do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Eduardo Avelar Tonelli, e ao Gerente de Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos, João Luiz Barros Antunes, pela confiança e pelo apoio durante a realização deste trabalho.

Aos funcionários do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, lotados no Laboratório de Ensaio Mecânicos, Márcio Alves Canedo, Antônio Ricardo Lobo e Luiz Carlos Metzker, e no Laboratório Eletro-Eletrônico, Márcio Torres Campolina, pela realização dos ensaios solicitados, montagem do aparato utilizado na caracterização da cinética de envelhecimento e pelos ensinamentos que me foram passados durante o período de realização deste trabalho.

Aos colegas da Usiminas, em especial, Fernando de Souza Costa, Ivan de Castro, Evandro de Alvarenga Azevedo e Odair José dos Santos pelas discussões e sugestões na etapa de elaboração da tese.

SUMÁRIO

	Página
AGRADECIMENTOS	II
SUMÁRIO	III
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE NOTAÇÕES	XVI
RESUMO	XX
ABSTRACT	XXII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	3
CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. <i>Aços Dual Phase laminados a frio</i>	4
3.2. <i>Envelhecimento após deformação</i>	9
3.2.1. Cinética de envelhecimento após deformação	15
3.2.2. Envelhecimento controlado em chapas finas – o fenômeno <i>Bake Hardenability</i>	18
3.3. <i>Envelhecimento após deformação em aços Bake Hardenable convencionais</i> ...	22
3.3.1. Influência da pré-deformação e da temperatura	22
3.3.2. <i>Formação de clusters</i> , precipitados e atmosferas de Cottrell	33
3.4. <i>Envelhecimento em aços Dual Phase</i>	40
3.4.1. O revenimento da martensita	42
3.4.2. O revenimento da bainita	44
3.4.3. Efeito do revenimento prévio da martensita no envelhecimento de aços <i>Dual Phase</i>	45
3.4.4. Efeito da pré-deformação no envelhecimento de aços <i>Dual Phase</i>	46
3.4.4.1. Efeito da pré-deformação na estrutura de deslocamentos de aços <i>Dual Phase</i>	53
3.4.5. Cinética de envelhecimento de aços <i>Dual Phase</i>	58
CAPÍTULO 4: METODOLOGIA	71
4.1. <i>Materiais</i>	71

4.2. <i>Processamento dos aços em escala piloto</i>	71
4.3. <i>Caracterização estrutural dos aços</i>	74
4.4. <i>Análise dilatométrica</i>	75
4.5. <i>Ensaio mecânicos</i>	75
4.6. <i>Envelhecimento após deformação</i>	76
4.6.1. <i>Efeito da pré-deformação</i>	76
4.6.2. <i>Cinética de envelhecimento</i>	77
4.6.3. <i>Susceptibilidade ao envelhecimento natural</i>	78
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
5.1. <i>Características microestruturais dos aços estudados</i>	80
5.1.1. <i>Determinação da fração volumétrica de constituintes formados</i>	83
5.2. <i>Resultados da análise dilatométrica</i>	84
5.3. <i>Propriedades mecânicas</i>	90
5.4. <i>Envelhecimento após deformação</i>	97
5.4.1. <i>Efeito da pré-deformação</i>	97
5.4.2. <i>Características do fenômeno</i>	100
5.4.3. <i>Influência do tempo e da temperatura no índice Bake Hardening</i>	111
5.4.4. <i>Cinética de envelhecimento</i>	118
5.4.4.1. <i>Primeiro estágio de envelhecimento</i>	121
5.4.4.2. <i>Segundo estágio de envelhecimento</i>	128
5.4.5. <i>Influência da adição de cromo</i>	132
5.4.6. <i>Aspectos práticos relacionados ao envelhecimento</i>	133
5.4.6.1. <i>Valor Bake Hardening</i>	133
5.4.6.2. <i>Susceptibilidade ao envelhecimento natural</i>	138
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES	145
CAPÍTULO 7: CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS E RELEVÂNCIA	
DOS RESULTADOS	147
CAPÍTULO 8: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	148
CAPÍTULO 9: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	150

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1 – Aspectos microestruturais de aços DP da classe de 590 MPa de limite de resistência laminados a frio. Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ataque: nital 4% ⁽²⁾	4
Figura 3.2 - Ciclo típico de recozimento contínuo.	5
Figura 3.3 - Variação dos limites de escoamento e de resistência com a quantidade de segundo constituinte para aços DP processados nas espessuras de 1,0 mm e 2,0 mm ⁽¹⁸⁾	6
Figura 3.4 – Efeitos do envelhecimento após deformação na curva de tração de um aço baixo C. 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 ⁽²⁴⁾	10
Figura 3.5 – Variação das propriedades mecânicas de acordo com os vários estágios de envelhecimento e variando-se o tamanho de grão. Material: aço efervescente, mantido a 200°C, resfriado bruscamente e pré-tracionado até 4%, depois envelhecido a 60°C. Δn = variação no expoente de encruamento devida ao envelhecimento ⁽²⁸⁾	13
Figura 3.6 - Ilustração esquemática do aumento do limite de escoamento após conformação (WH) e após tratamento térmico de cura da pintura (BH) ⁽⁴⁴⁾	19
Figura 3.7 – Representação esquemática do teste <i>Bake Hardening</i> . 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 ⁽⁴⁵⁾	20
Figura 3.8 - Procedimento esquemático para a determinação do AI ⁽⁴⁸⁾	22
Figura 3.9 – Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após diferentes pré-deformações e envelhecimento a 150°C ⁽⁴⁴⁾	23
Figura 3.10 - Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após diferentes pré-deformações e envelhecimento a 180°C ⁽⁴⁴⁾	23

- Figura 3.11 – Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após uma pré-deformação de 1% e envelhecimento em diferentes temperaturas⁽⁴⁴⁾ 24
- Figura 3.12 – Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após uma pré-deformação de 2% e envelhecimento em diferentes temperaturas⁽⁴⁴⁾ 24
- Figura 3.13 – Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após uma pré-deformação de 5% e envelhecimento em diferentes temperaturas⁽⁴⁴⁾ 25
- Figura 3.14 – 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⁽⁴⁴⁾ 26
- Figura 3.15 - Ilustração esquemática do aumento de limite de escoamento devido ao envelhecimento⁽⁴⁴⁾ 27
- Figura 3.16 – Influência do tempo de envelhecimento e da temperatura de envelhecimento no valor BH para pré-deformações de 2%, figura 3.16(a), e de 5%, figura 3.16(b)⁽³¹⁾ 29
- Figura 3.17 – Aumento de ΔLE_S com o tempo de envelhecimento para diferentes temperaturas de envelhecimento e pré-deformação de 5%⁽⁵⁴⁾ 31
- Figura 3.18 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de microestrutura de aço com adição de cromo após envelhecimento a 94°C por 294 s (a, b) e 1800 s (c, d). Campo claro (a, c) e campo escuro (b, d). Inserido em a: $[111]_{\alpha} // [-220]_C$, em b: $[-1-3-7]_{\alpha} // [-220]_C$ em c: $[111]_{\alpha} // [02-2]_C$ e em d: $[001]_{\alpha} // [11-2]_C$, onde C denota $Cr_{23}C_6$ e α denota ferrita⁽⁶⁴⁾ 35
- Figura 3.19 – Mapas atômicos mostrando *clusters* de Cr (a) e C-Cr (b) e partícula de precipitado (c). Todos os outros átomos foram ocultados para clareza de entendimento. Perfil de concentração (d) ao longo da largura do carboneto mostrado na figura c⁽⁶⁴⁾ 36
- Figura 3.20 – Observações de *clusters* nos aços. (a) Mapa atômico selecionado (volume $6,6 \times 3,12 \times 16,1 \text{ nm}^3$) de *clusters* de C-Cr no aço EBC. (b) Superfície de isoconcentração 1,75%at C + Cr em amostra de aço EBC contendo $13,9 \times 10^6$ átomos. (c) Mapa atômico selecionado (volume analisado $13,8 \times 14,9 \times 17,4 \text{ nm}^3$) de *clusters* de C-Cr no aço BC (Cr, B, Ti). Os átomos da matriz foram suprimidos para clareza de entendimento⁽⁶⁵⁾ 38
- Figura 3.21 – Mapa atômico da distribuição de C no aço BC (Cr, P) (a). Superfície de isoconcentração plotada no nível de 1,75%at de C (b). Número total de átomos no volume analisado ($43,6 \times 10^6$). Mapa atômico representativo de uma atmosfera de Cottrell (c). Superfície de isoconcentração de C correspondente a 1,75%at de C mostrando a forma da atmosfera de duas

direções perpendiculares (d) e (e). Exemplos de perfis de concentração ao longo das deslocações (f) e (g) ⁽⁶⁵⁾	39
Figura 3.22 – Variação das propriedades mecânicas de aços DP e acalmado ao Al (DDQ) com a temperatura de envelhecimento ⁽⁹⁾ . Símbolos abertos: sem pré-deformação; símbolos cheios: 5% de pré-deformação.....	41
Figura 3.23 – Variação da energia de ativação do quarto estágio de revenimento com o teor de carbono ⁽⁵⁸⁾	44
Figura 3.24 – <i>Bake Hardening</i> em função da pré-deformação para aços HSLA-500, DP-600 e TRIP-800. Os símbolos cheios se referem ao limite de escoamento inferior e os símbolos abertos se referem ao limite de escoamento superior ⁽⁴⁵⁾	47
Figura 3.25 – Efeito da pré-deformação no valor <i>Bake Hardening</i> . Composição química: Aço A: 0,0020% C, 0,25% Mn, 0,0066% P, 0,010% S, 0,04% Al, 0,0014% N e 0,019% Ti. Aço B: 0,0031% C, 0,20% Mn, 0,063% P, 0,009% S, 0,03% Al, 0,0025% N e 0,013% Ti (adaptado de JEONG ⁽⁷⁶⁾).	47
Figura 3.26 – Efeito da pré-deformação em tração no valor <i>Bake Hardening</i> (adaptado de BLECK e BRÜHL ⁽²²⁾).	48
Figura 3.27 – Efeito da pré-deformação em tração no aumento do limite de escoamento após envelhecimento de aço <i>Dual Phase</i> (adaptado de TANAKA <i>et al.</i> ⁽⁶⁷⁾).	49
Figura 3.28 – Microestrutura do aço S1 como recozido ⁽²³⁾	50
Figura 3.29 – Microestrutura do aço S2 como recozido ⁽²³⁾	50
Figura 3.30 – Influência da pré-deformação no índice <i>Bake Hardening</i> ⁽²³⁾	51
Figura 3.31 – Aumento da resistência total (WH + BH) em função da pré-deformação para os aços HSLA-500, DP-600 e TRIP-800. Para o caso de escoamento contínuo foi determinado o valor de LE para uma deformação plástica de 0,2%. Na presença de patamar de escoamento, foi utilizado o valor do limite de escoamento superior após o tratamento de <i>Bake Hardening</i> para o cálculo do valor BH ⁽⁴⁵⁾	52
Figura 3.32 – Limite de resistência em função da pré-deformação para aços HSLA-500, DP-600 e TRIP-800. As linhas tracejadas representam os respectivos valores de limite de resistência na condição antes da pré-deformação e do tratamento de <i>Bake Hardening</i> ⁽⁴⁵⁾	53
Figura 3.33 – (a) microestrutura do aço DP após recozimento intercrítico. (b) formação de deslocações móveis na interface ferrita/martensita indicada pelas setas no aço DP. (c) carbonetos de Fe ₃ C (indicados pelas setas) na ferrita do aço DP ([101] _α //[101] _c) ⁽⁷⁷⁾	54

Figura 3.34 – Imagem de campo escuro de partículas de Fe_3C na martensita (a) e imagem de campo claro de Fe_3C na ferrita do aço DP após tratamento de <i>Bake Hardening</i> ⁽⁷⁷⁾ .	55
Figura 3.35 – Imagens de campo claro, (a) e (b), e de campo escuro, (c), da microestrutura do aço DP pré-deformado de 10%. (a) e (b) formação de células e formação de carbonetos nas paredes das deslocações (as setas indicam os carbonetos). (c) decomposição da austenita retida ⁽⁷⁷⁾ . PF: Ferrita poligonal.	56
Figura 3.36 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão do aço DP com 20% de pré-deformação. (a) e (b) formação de células e (c) formação de microbandas (MB) ⁽⁷⁷⁾ . RD: Direção de laminação.	57
Figura 3.37 – Medidas de atrito interno para determinação da quantidade de C em solução sólida em amostras de aço DP. (a) determinadas por meio de PUCO – <i>Piezoelectric Ultrasonic Composite Oscillator</i> e (b) através de pêndulo de torção ⁽⁶⁶⁾ . Q^{-1} : índice de atrito interno.	59
Figura 3.38 – Aumento do limite de escoamento devido ao envelhecimento a 50°C para as amostras FC, WQHM e WQLM ⁽⁶⁶⁾ .	60
Figura 3.39 – Aumento do limite de escoamento devido ao envelhecimento a 100°C para as amostras FC, WQHM e WQLM ⁽⁶⁶⁾ .	61
Figura 3.40 – Resultados de atrito interno para as amostras WQLM, figura 3.40(a), e WQHM, figura 3.40(b), envelhecidas a 100°C por diferentes tempos. Pré-deformação: 0,5% ⁽⁶⁶⁾ .	62
Figura 3.41 – Aumento do limite de escoamento devido ao envelhecimento a 170°C para as amostras FC, WQHM e WQLM. Pré-deformação: 0,5% ⁽⁶⁶⁾ .	63
Figura 3.42 – Ilustração esquemática dos processos envolvidos no envelhecimento de aços DP em função do parâmetro de Hollomon-Jaffe (T: temperatura em K; t: tempo em segundos) ⁽⁶⁶⁾ .	65
Figura 3.43 – Cinética de envelhecimento para as temperaturas de 50°C, figura 3.43(a), e 170°C, figura 3.43(b) ⁽⁶⁶⁾ .	66
Figura 3.44 – Cinética de envelhecimento de um aço DP ⁽⁸¹⁾ .	67
Figura 4.1 – Ciclo de recozimento contínuo utilizado em simulador <i>Gleeble</i> .	73
Figura 4.2 - Ilustração esquemática representando a retirada de corpos-de-prova de tração de uma amostra processada na <i>Gleeble</i> , bem como suas respectivas dimensões.	73
Figura 4.3 – Corpo-de-prova para o ensaio de tração.	76

Figura 5.1 – Microestruturas dos aços CMn e CMnCr laminados a frio e recozidos examinadas com diferentes aumentos. Ataque: Nital 4%.	81
Figura 5.2 – Aspectos das microestruturas dos aços estudados. Microscopia eletrônica de varredura. Ataque: Nital 4%. F: ferrita; B + C: bainita + carbonetos não dissolvidos; MA: martensita/austenita retida.	82
Figura 5.3 – Microestruturas dos aços CMn e CMnCr laminados a frio e recozidos para diferentes aumentos. Ataque: LePera.	84
Figura 5.4 – Fração de austenita transformada durante o aquecimento dos aços CMn e CMnCr. Taxa de aquecimento no dilatômetro: 1°C/s.	85
Figura 5.5 – Curvas dilatométricas dos aços estudados para as diferentes taxas de resfriamento utilizadas.....	86
Figura 5.6 – Curva dilatométrica mostrando detalhe da região de tratamento isotérmico para corpo-de-prova de aço CMn.	87
Figura 5.7 – Variação do comprimento do corpo-de-prova de aço CMn em função do tempo de tratamento a 260°C.	87
Figura 5.8 – Curva dilatométrica mostrando detalhe da região de tratamento isotérmico para corpo-de-prova de aço CMnCr.	88
Figura 5.9 – Variação do comprimento do corpo-de-prova de aço CMnCr em função do tempo de tratamento a 260°C.	88
Figura 5.10 – Variação do comprimento do corpo-de-prova de aço CMn em função da temperatura.	89
Figura 5.11 – Variação do comprimento do corpo-de-prova de aço CMnCr em função da temperatura.	89
Figura 5.12 – Comportamento mecânico em tração do aço CMn.	92
Figura 5.13 – Comportamento mecânico em tração do aço CMnCr.	92
Figura 5.14 – Variação do expoente de encruamento com a deformação verdadeira. Valores médios, fornecidos pelo <i>software Blue Hill</i> , a partir de 10 corpos-de-prova ensaiados em tração.....	93
Figura 5.15 – Curvas $\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \times \varepsilon$ e $\frac{\varepsilon}{\sigma} \times \varepsilon$ para um dos corpos-de-prova do aço CMn ensaiado em tração.....	95
Figura 5.16 – Variação do expoente de encruamento com a deformação verdadeira. Aço CMn.	95

Figura 5.17 – Curvas $\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \times \varepsilon$ e $\frac{\varepsilon}{\sigma} \times \varepsilon$ para um dos corpos-de-prova do aço CMnCr ensaiado em tração.	96
Figura 5.18 – Variação do expoente de encruamento com a deformação verdadeira. Aço CMnCr.	96
Figura 5.19 – Efeito da pré-deformação em tração no valor <i>Bake Hardening</i> dos aços estudados (T = 170°C, t = 20 min).	97
Figura 5.20 – Efeito da pré-deformação em tração no valor <i>Work Hardening</i> dos aços estudados.	99
Figura 5.21 – Efeito da pré-deformação em tração no aumento total de resistência dos aços estudados.	100
Figura 5.22 – Comportamento mecânico em tração para corpos-de-prova do aço CMn nas condições de recozido e envelhecido a 50°C.	101
Figura 5.23 – Comportamento mecânico em tração para corpos-de-prova do aço CMn nas condições de recozido e envelhecido a 125°C.	101
Figura 5.24 – Comportamento mecânico em tração para corpos-de-prova do aço CMn nas condições de recozido e envelhecido a 185°C.	102
Figura 5.25 – Comportamento mecânico em tração para corpos-de-prova do aço CMnCr nas condições de recozido e envelhecido a 50°C.	102
Figura 5.26 – Comportamento mecânico em tração para corpos-de-prova do aço CMnCr nas condições de recozido e envelhecido a 125°C.	103
Figura 5.27 – Comportamento mecânico em tração para corpos-de-prova do aço CMnCr nas condições de recozido e envelhecido a 185°C.	103
Figura 5.28 – (a) Curvas tensão – deformação de engenharia para o aço CMn nas condições de recozido e pré-deformado e envelhecido durante 1 min a 50°C. (b) Aspecto experimental do limite de escoamento produzido por envelhecimento após deformação.	105
Figura 5.29 – (a) Curvas tensão – deformação de engenharia para o aço CMnCr nas condições de recozido e pré-deformado e envelhecido durante 1 min a 50°C. (b) Aspecto experimental do limite de escoamento produzido por envelhecimento após deformação.	106
Figura 5.30 – (a) Curvas tensão – deformação de engenharia para o aço CMn nas condições de recozido e pré-deformado e envelhecido durante 1800 min a 50°C. (b) Aspecto experimental do limite de escoamento produzido por envelhecimento após deformação.	107

Figura 5.31 – (a) Curvas tensão – deformação de engenharia para o aço CMnCr nas condições de recozido e pré-deformado e envelhecido durante 1800 min a 50°C. (b) Aspecto experimental do limite de escoamento produzido por envelhecimento após deformação.	108
Figura 5.32 – (a) Curvas tensão – deformação de engenharia para o aço CMn nas condições de recozido e pré-deformado e envelhecido durante 3 min a 185°C. (b) Aspecto experimental do limite de escoamento produzido por envelhecimento após deformação.	109
Figura 5.33 – (a) Curvas tensão – deformação de engenharia para o aço CMnCr nas condições de recozido e pré-deformado e envelhecido durante 3 min a 185°C. (b) Aspecto experimental do limite de escoamento produzido por envelhecimento após deformação.	110
Figura 5.34 – Variação do parâmetro $BH_{0,5}$ com o tempo de envelhecimento em minutos. Temperatura: 50°C.	112
Figura 5.35 – Variação do parâmetro $BH_{0,5}$ com o tempo de envelhecimento em minutos. Temperatura: 75°C.	112
Figura 5.36 – Variação do parâmetro $BH_{0,5}$ com o tempo de envelhecimento em minutos. Temperatura: 100°C.	113
Figura 5.37 – Variação do parâmetro $BH_{0,5}$ com o tempo de envelhecimento em minutos. Temperatura: 125°C.	113
Figura 5.38 – Variação do parâmetro $BH_{0,5}$ com o tempo de envelhecimento em minutos. Temperatura: 140°C.	114
Figura 5.39 – Variação do parâmetro $BH_{0,5}$ com o tempo de envelhecimento em minutos. Temperatura: 155°C.	114
Figura 5.40 – Variação do parâmetro $BH_{0,5}$ com o tempo de envelhecimento em minutos. Temperatura: 170°C.	115
Figura 5.41 – Variação do parâmetro $BH_{0,5}$ com o tempo de envelhecimento em minutos. Temperatura: 185°C.	115
Figura 5.42 – Variação do parâmetro $BH_{0,5}$ com o tempo (em minutos) e a temperatura de envelhecimento para o aço CMn.	116
Figura 5.43 – Variação do parâmetro $BH_{0,5}$ com o tempo (em minutos) e a temperatura de envelhecimento para o aço CMnCr.	117
Figura 5.44 – Linearização da fração envelhecida determinada para o aço CMn pela variação do valor $BH_{0,5}$ no primeiro estágio de envelhecimento. Tempo de envelhecimento em minutos.	121

Figura 5.45 – Linearização da fração envelhecida determinada para o aço CMnCr pela variação do valor $BH_{0,5}$ no primeiro estágio de envelhecimento. Tempo de envelhecimento em minutos.	122
Figura 5.46 – Variação de Lnk_v em função do inverso da temperatura absoluta para o primeiro estágio de envelhecimento do aço CMn.	124
Figura 5.47 – Variação de Lnk_v em função do inverso da temperatura absoluta para o primeiro estágio de envelhecimento do aço CMnCr.	124
Figura 5.48 – Linearização da fração envelhecida determinada para o aço CMn pela variação do valor $BH_{0,5}$ no segundo estágio de envelhecimento. Tempo de envelhecimento em minutos.	129
Figura 5.49 – Linearização da fração envelhecida determinada para o aço CMnCr pela variação do valor $BH_{0,5}$ no segundo estágio de envelhecimento. Tempo de envelhecimento em minutos.	129
Figura 5.50 – Variação de Lnk_v em função do inverso da temperatura para o segundo estágio de envelhecimento do aço CMn.	131
Figura 5.51 – Variação de Lnk_v em função do inverso da temperatura para o segundo estágio de envelhecimento do aço CMnCr.	131
Figura 5.52 – Variação do valor $BH_{0,5}$ para os dois estágios de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr determinada por meio de ajuste da equação de Harper para a temperatura de 50°C. Tempo de envelhecimento em segundos.	134
Figura 5.53 – Variação do valor $BH_{0,5}$ para os dois estágios de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr determinada por meio de ajuste da equação de Harper para a temperatura de 75°C. Tempo de envelhecimento em segundos.	134
Figura 5.54 – Variação do valor $BH_{0,5}$ para os dois estágios de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr determinada por meio de ajuste da equação de Harper para a temperatura de 100°C. Tempo de envelhecimento em segundos.	135
Figura 5.55 – Variação do valor $BH_{0,5}$ para os dois estágios de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr determinada por meio de ajuste da equação de Harper para a temperatura de 125°C. Tempo de envelhecimento em segundos.	135
Figura 5.56 – Variação do valor $BH_{0,5}$ para os dois estágios de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr determinada por meio de ajuste da equação de Harper para a temperatura de 140°C. Tempo de envelhecimento em segundos.	136

Figura 5.57 – Variação do valor $BH_{0,5}$ para os dois estágios de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr determinada por meio de ajuste da equação de Harper para a temperatura de 155°C. Tempo de envelhecimento em segundos.	136
Figura 5.58 – Variação do valor $BH_{0,5}$ para os dois estágios de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr determinada por meio de ajuste da equação de Harper para a temperatura de 170°C. Tempo de envelhecimento em segundos.	137
Figura 5.59 – Variação do valor $BH_{0,5}$ para os dois estágios de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr determinada por meio de ajuste da equação de Harper para a temperatura de 185°C. Tempo de envelhecimento em segundos.	137
Figura 5.60 – Resultados dos ensaios de tração para determinação do parâmetro YP-EL para o aço CMn.	140
Figura 5.61 – Resultados dos ensaios de tração para determinação do parâmetro YP-EL para o aço CMnCr.	140
Figura 5.62 – Variação do limite de escoamento em função do tempo de envelhecimento à temperatura ambiente.	141
Figura 5.63 – Variação do limite de resistência em função do tempo de envelhecimento à temperatura ambiente.	142
Figura 5.64 – Variação do alongamento total em função do tempo de envelhecimento à temperatura ambiente.	142
Figura 5.65 – Variação da deformação de Lüders em função do tempo de envelhecimento à temperatura ambiente.	143
Figura 5.66 – Variação da temperatura na cidade de Ipatinga durante o período de avaliação da susceptibilidade ao envelhecimento natural. Dados fornecidos pela área de meio ambiente e urbanismo da Usiminas. Valores mínimos determinados às 08:00 h e valores máximos determinados às 15:00 h.	143

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 - Propriedades mecânicas para um aço DP da classe de 450 MPa de limite de resistência especificadas pela <i>General Motors</i> (especificação GMW3399M-ST-S, abril de 2006).	7
Tabela III.2 – Propriedades mecânicas de chapas de aço DP250/450 não revestidas produzidas pela Arcelor.....	7
Tabela III.3 - Propriedades mecânicas de aços DP e HSLA, produzidos pela ArcelorMittal, obtidas em tração ⁽¹⁹⁾	8
Tabela III.4 – Valores de WH e BH para aços <i>Bake Hardenable</i> galvanizados. Pré-deformação de 2% em tração. Tratamento de <i>Bake Hardening</i> : 170°C/20 min ⁽⁴⁷⁾	21
Tabela III.5 – Composição química dos aços estudados por PERELOMA <i>et al.</i> ⁽⁶⁴⁾ . (% p/p).....	34
Tabela III.6 – Composição química dos aços estudados por PERELOMA <i>et al.</i> ⁽⁶⁵⁾ . (% p/p).....	37
Tabela III.7 – Composição química do aço estudado por BLECK e BRÜHL ⁽²²⁾ . (% p/p).....	48
Tabela III.8 – Composição química dos aços estudados por KRIEGER, JANECEK e ESTRIN ⁽²³⁾ . (% p/p).....	49
Tabela III.9 – Composição química do aço estudado por TIMOKHINA, HODGSON e PERELOMA ⁽⁷⁷⁾ . (% p/p).....	53
Tabela III.10 – Caracterização microestrutural da estrutura de deslocamentos na ferrita poligonal ⁽⁷⁷⁾	54
Tabela III.11 – Características microestruturais das amostras de aço DP avaliadas por WATERSCHOOT <i>et al.</i> ⁽⁶⁶⁾	63
Tabela III.12 - Composição química do aço utilizado por HIMMEL, GOODMAN e HAWORTH ⁽⁸²⁾ - (% p/p).....	68
Tabela III.13 – Propriedades mecânicas do aço utilizado por HIMMEL, GOODMAN e HAWORTH ⁽⁸²⁾ . Taxa de deformação: 10 ⁻⁴ s ⁻¹	68
Tabela IV.1 – Composição química dos aços (% p/p).....	71

Tabela IV.2 – Dimensões do corpo-de-prova para o ensaio de tração (mm).	76
Tabela IV.3 – Valores de tempo e temperatura de envelhecimento utilizados.....	77
Tabela IV.4 – Composição química dos aços utilizados na etapa de caracterização da susceptibilidade ao envelhecimento natural - (% p/p).	79
Tabela V.1 – Tamanho de grão ferrítico (TG) dos aços estudados.	80
Tabela V.2 – Resultados da análise quantitativa de constituintes (%).	83
Tabela V.3 – Propriedades mecânicas do aço CMn.	91
Tabela V.4 – Propriedades mecânicas do aço CMnCr.	91
Tabela V.5 – Valores de $BH_{0,5, \max}$ para o primeiro, $BH_{0,5, \max-I}$, e segundo, $BH_{0,5, \max-II}$, estágios de envelhecimento observados para o aço CMn nas diferentes temperaturas estudadas.	120
Tabela V.6 – Valores de $BH_{0,5, \max}$ para o primeiro, $BH_{0,5, \max-I}$, e segundo, $BH_{0,5, \max-II}$, estágios de envelhecimento observados para o aço CMnCr nas diferentes temperaturas estudadas.	120
Tabela V.7 – Expoentes do tempo e constantes de velocidade calculados a partir da variação do valor $BH_{0,5}$ com o tempo de envelhecimento para diferentes temperaturas e coeficientes de correlação correspondentes, r^2	123
Tabela V.8 – Expoentes do tempo e constantes de velocidade calculados a partir da variação do valor $BH_{0,5}$ com o tempo de envelhecimento, para diferentes temperaturas, e coeficientes de correlação correspondentes, r^2	130
Tabela V.9 – Resultados dos ensaios realizados para determinação do índice de envelhecimento para o aço CMn. $T_{8\%}$: Valor da tensão de engenharia para uma pré-deformação de 8% em tração. LE_I : valor do limite de escoamento inferior após envelhecimento.....	139
Tabela V.10 – Resultados dos ensaios realizados para determinação do índice de envelhecimento para o aço CMnCr. $T_{8\%}$: Valor da tensão de engenharia para uma pré-deformação de 8% em tração. LE_I : valor do limite de escoamento inferior após envelhecimento.....	139

LISTA DE NOTAÇÕES

- A = constante que define a intensidade da interação soluto-deslocação
- AI = índice de envelhecimento
- AI301 = aço inoxidável austenítico
- AL_T = alongamento total
- AL_U = alongamento uniforme
- APT = *Atom Probe Tomography*
- Ar_3 = temperatura de início de transformação da ferrita no resfriamento
- B = bainita
- BC = baixo carbono
- B + C = bainita + carbonetos não dissolvidos
- BH = aumento do limite de escoamento após tratamento térmico de cura da pintura
- BH_I = BH calculado utilizando-se o LE_I
- BH_S = BH calculado utilizando-se o LE_S
- $BH_{0,5}$ = valor BH para uma pré-deformação de 0,5% em tração
- $BH_{\varepsilon_x', t}$ = valor BH para uma pré-deformação em tração de ε_x' (%) após um tempo t de envelhecimento a uma dada temperatura
- $BH_{\varepsilon_x', \max}$ = valor máximo obtido para o parâmetro $BH_{\varepsilon_x', t}$ para uma dada temperatura
- $BH_{0,5, t}$ = valor BH para uma pré-deformação de 0,5% em tração após um tempo t de envelhecimento a uma dada temperatura
- $BH_{0,5, \max}$ = valor máximo obtido para o parâmetro $BH_{0,5}$ para uma dada temperatura
- $BH_{0,5, \max-I}$ = valor máximo obtido para o parâmetro $BH_{0,5}$ para o primeiro estágio de envelhecimento
- $BH_{0,5, \max-II}$ = valor máximo obtido para o parâmetro $BH_{0,5}$ para o segundo estágio de envelhecimento
- CCT = Transformações no Resfriamento Contínuo
- CGL = *Continuous Galvanizing Line*
- D = coeficiente de difusão do intersticial na matriz
- DDQ = acalmado ao alumínio

DP = *Dual Phase*

DP250/450 = aço *Dual Phase* da classe 250/450 MPa de resistência mecânica

e_L = deformação de Lüders após envelhecimento

EBC = extra baixo carbono

F = ferrita

FC = *fast cooled*

G = energia livre

HSLA = alta resistência e baixa liga

k = constante de Boltzmann

k_0 = constante

k_r = constante de resistência

k_v = constante de velocidade de envelhecimento

L = densidade de deslocações

LE = limite de escoamento

LE_0 = limite de escoamento determinado antes do envelhecimento

LE_I = limite de escoamento inferior

$LE_{peça}$ = limite de escoamento da peça conformada

LE_{max} = limite de escoamento máximo atingido no envelhecimento

LE_S = limite de escoamento superior

LE_t = limite de escoamento após um tempo t de envelhecimento

$LE_{0,2\%}$ = limite de escoamento a 0,2% de deformação plástica

LR = limite de resistência

m = expoente do tempo

M = martensita

MA = martensita/austenita retida

MB = microbandas

MEV = microscopia eletrônica de varredura

M_S = temperatura de início de transformação martensítica

n = expoente de encruamento

$n_{10-20\%}$ = expoente de encruamento medido no intervalo entre 10% e 20% de deformação

$n(t)$ = número de átomos de soluto que atingem a linha da deslocação por comprimento unitário no tempo t

n_0 = concentração inicial de soluto na matriz

PF = ferrita poligonal

PUCO = *piezoelectric ultrasonic composite oscillator*

Q^{-1} = índice de atrito interno

\bar{r} = coeficiente de anisotropia normal médio

r^2 = coeficiente de correlação

R = constante universal dos gases

RD = direção de laminação

RE = razão elástica

t = tempo

t_{ENC} = tempo de encharque

T = temperatura

T_{ENC} = temperatura de encharque

TG = tamanho de grão ferrítico

TRIP = *transformation induced plasticity*

$T_{2\%}$ = valor da tensão de engenharia para uma pré-deformação de 2%

$T_{8\%}$ = valor da tensão de engenharia para uma pré-deformação de 8%

UBC = ultra baixo carbono

W = fração de soluto segregada para as deslocações em um tempo t

WH = aumento do limite de escoamento após conformação

WQHM = *Water Quenched High Martensite*

WQLM = *Water Quenched Low Martensite*

Y = fração envelhecida

YP-EL = extensão do patamar de escoamento

α = constante

ΔAL_T = variação no alongamento total devida ao envelhecimento

ΔH = energia de ativação

ΔLE = variação no limite de escoamento devida ao envelhecimento

$\Delta LE_{0,5}$ = variação do limite de escoamento para uma pré-deformação de 0,5% em tração

ΔLE_I = variação do limite de escoamento inferior

ΔLE_S = variação do limite de escoamento superior

ΔLR = variação no limite de resistência devida ao envelhecimento

Δn = variação no expoente de encruamento devida ao envelhecimento

ε = deformação verdadeira

ε_x = pré-deformação em tração

$\varepsilon_{x'}$ = pré-deformação em tração para a qual o índice *Bake Hardening* atinge o seu valor máximo

σ = tensão verdadeira

RESUMO

A cinética de envelhecimento após deformação em aços *Dual Phase* laminados a frio da classe de 250/450 MPa de resistência mecânica foi estudada por meio de ensaios de tração. Foram analisados dois aços produzidos em escala piloto, diferenciados pela adição de 0,36% de cromo. Após a etapa de recozimento contínuo, realizada em simulador termomecânico *Gleeble* modelo 3500, os aços foram pré-deformados de 0,5% em tração e envelhecidos no intervalo de temperatura de 50°C a 185°C, para tempos variando entre 1 minuto e 4915 minutos. A lei cinética foi determinada através da variação do valor *Bake Hardening* com o tempo e a temperatura de envelhecimento para a pré-deformação de 0,5% em tração. Os aços estudados apresentaram dois estágios de envelhecimento, o primeiro entre 50°C e 125°C (para tempos inferiores a 72 minutos para o aço CMn e 211 minutos para o aço CMnCr) e o segundo entre 125°C (para tempos superiores a 72 minutos para o aço CMn e 211 minutos para o aço CMnCr) e 185°C. As variações no valor *Bake Hardening* sugerem, para o primeiro estágio de envelhecimento, um processo controlado pelo ancoramento das deslocações na ferrita devido à formação de *clusters* e/ou carbonetos de transição, como o carboneto ϵ , com uma energia de ativação próxima de 70 kJ/mol e obedecendo a uma lei cinética descrita pela equação de Harper com expoente do tempo igual a 0,4. No segundo estágio de envelhecimento, o fenômeno é controlado pelo revenimento da martensita, particularmente a precipitação de carbonetos de transição, carboneto ϵ e/ou carboneto η . A energia de ativação correspondente a este estágio é de cerca de 120 kJ/mol e sua cinética pode ser descrita pela mesma equação, porém com um expoente do tempo igual a 0,5. No que diz respeito à intensidade do efeito *Bake Hardening*, os dois aços investigados apresentaram praticamente o mesmo nível de endurecimento no primeiro estágio (~ 35 MPa), indicando que, para as condições empregadas, a adição de 0,36% de cromo não resultou em redução significativa do teor de carbono em solução sólida a ponto de promover atraso ou redução dos efeitos de envelhecimento associados à formação de atmosferas de Cottrell e à formação de precipitados de transição na ferrita.

Com relação ao segundo estágio, verificou-se que o aço com adição de cromo apresentou valores máximos de *Bake Hardening* ligeiramente superiores aos do aço base, o que pode estar associado a uma maior quantidade de martensita no segundo constituinte do aço com adição de cromo. Verificou-se, ainda, que os dois aços atenderam ao valor *Bake Hardening* mínimo especificado pela indústria automobilística (30 MPa) e que o aumento do tempo e da temperatura de tratamento, o que acarretaria redução de produtividade e aumento de custos, não resultou em ganhos expressivos no valor *Bake Hardening*, não se justificando, portanto, alteração em seus valores para a classe de aços estudada. Por fim, não foram observadas, durante o período de avaliação (seis meses), variações significativas nos valores de limite de escoamento, limite de resistência, alongamento total e deformação de *Lüders* em função do tempo de envelhecimento natural que pudessem ser associadas ao fenômeno de envelhecimento após deformação, podendo-se concluir, portanto, que os aços estudados são praticamente não envelhecíveis à temperatura ambiente.

ABSTRACT

The kinetics of static strain aging in cold rolled Dual Phase steels of the 250/450 MPa grade of mechanical strength was studied by means of tensile tests. Two Dual Phase steels, with and without a chromium addition of 0.36wt%, were studied in a pilot scale. After the continuous annealing step, carried out in a Gleeble machine model 3500, the specimens were pre-strained with a tensile strain of 0.5% and then aged in the temperature range from 50°C to 185°C and time intervals ranging from 1 minute to 4915 minutes. The aging kinetics law was determined in terms of changes in the Bake Hardening value with the aging time and temperature for specimens with a tensile pre-strain of 0.5%. The steels studied showed two straining aging stages, the first one between 50°C and 125°C (for times shorter than 72 minutes for the CMn steel and 211 minutes for the CMnCr steel) and the second one between 125°C (for times longer than 72 minutes for the CMn steel and 211 minutes for the CMnCr steel) and 185°C. The changes in the Bake Hardening value suggest, for the first stage, a process controlled by the locking of the dislocations in the ferrite due to the formation of clusters and/or transition carbides, such as the ϵ carbide, with an activation energy close to 70 kJ/mol and following a kinetic law described by the Harper equation with a time exponent of 0.4. In the second stage, the phenomenon is controlled by tempering of martensite, particularly the precipitation of transition carbides, ϵ carbide and/or η carbide. The corresponding activation energy is approximately 120 kJ/mol and the kinetics of this stage can be described by the same equation, however with a time exponent of 0.5. Concerning the intensity of the Bake Hardening effect, both steels showed practically the same level of hardening in the first stage (~ 35 MPa), indicating that, for the conditions employed, the addition of 0.36% chromium did not reduce the content of carbon in solid solution significantly enough to delay or reduce the effects of the strain aging associated to the formation of Cottrell atmospheres and transition precipitates in the ferrite. Concerning the second stage, the steel with chromium addition showed maximum Bake Hardening values slightly higher than the base steel, which can be associated to a larger amount of martensite in the second constituent of the

steel with chromium addition. Both steels showed minimum Bake Hardening values which meet the value specified by the automotive industry (30 MPa). Besides, increasing the treatment time and temperature did not result in an expressive increase in the Bake Hardening value, which suggests that is unnecessary to change these parameters for this class of steels. Finally, no significant influence of room temperature aging time on the mechanical properties of the investigated steels could be detected, which means that they possess a complete natural non-aging behavior.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a indústria automobilística vem direcionando a sua produção para o atendimento à demanda da sociedade por veículos mais seguros, econômicos, de custos compatíveis e menos poluentes. Seguindo essa tendência, as siderúrgicas têm procurado desenvolver novos tipos de aços que combinam alta resistência mecânica e boa conformabilidade. Dentre esses novos desenvolvimentos, destacam-se os aços Bifásicos ou *Dual Phase*, os quais se caracterizam por uma microestrutura constituída normalmente de ilhas de martensita e bainita dispersas em uma matriz ferrítica. Os aços *Dual Phase* também são caracterizados pela ausência de patamar de escoamento, baixa razão elástica e elevada capacidade de encruamento para pequenas deformações. O aumento do limite de escoamento por meio da cura da pintura, devido ao fenômeno de envelhecimento, também ocorre nos aços *Dual Phase* e se constitui numa importante contribuição para a utilização de chapas mais finas, permitindo a redução de peso dos automóveis.

Atualmente, a maior parte dos aços *Dual Phase* fornecidos à indústria automobilística apresenta em sua microestrutura uma quantidade de segundo constituinte (martensita + bainita) acima de 20%, o que lhes confere um limite de resistência superior a 600 MPa. Esses aços apresentam elevada resistência à fadiga e boa tenacidade, características essas que os tornam particularmente adequados para a utilização em peças de estrutura e de segurança, como longarinas, travessas e reforços. No entanto, tem aumentado o interesse por aços *Dual Phase* de menor resistência, como por exemplo o da classe 250/450 MPa de resistência mecânica (DP250/450). Esse tipo de aço destina-se a aplicações em peças externas, com uma resistência à indentação superior à de aços convencionais (aços *Bake Hardenable*, *Interstitial Free* de alta resistência e Isotrópico) oferecendo, assim, um potencial de redução de peso.

Na Usiminas, o interesse em produzir um aço *Dual Phase* de baixa resistência mecânica com características de endurecimento por meio da cura da pintura deu origem,

inicialmente, ao desenvolvimento, em escala piloto, de um projeto de qualidade que atendesse à produção industrial do aço *Dual Phase* da classe 250/450 MPa de resistência mecânica. Nessa etapa, buscou-se a adequação dos parâmetros operacionais composição química e temperatura de encharque às características do aço em questão, sendo obtidos valores de propriedades mecânicas em tração dentro da faixa especificada para a sua aplicação. Foi realizada, também, a determinação dos parâmetros associados ao envelhecimento após deformação, valores *Bake Hardening* e *Aging Index*. No entanto, a caracterização dos mecanismos envolvidos no fenômeno não foi contemplada.

Considerando o envelhecimento em aços *Dual Phase*, em especial os de baixa resistência mecânica, do ponto de vista tecnológico, a caracterização dos aspectos do envelhecimento é especialmente importante para a otimização dos seus efeitos durante a etapa de cura da pintura das carrocerias, podendo resultar em ganhos expressivos, em relação aos aços convencionais, nos quesitos resistência à indentação, efeito *springback* e redução de peso. Todavia, qualquer progresso na identificação dos mecanismos de envelhecimento requer a determinação da lei cinética e da energia de ativação, de modo a caracterizar, prever e controlar o processo de envelhecimento.

Dando continuidade aos trabalhos que vêm sendo realizados no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas na área de aços multiconstituídos, realizou-se o presente estudo, no qual foram caracterizados os aspectos fenomenológicos e cinéticos do envelhecimento em aços *Dual Phase* de baixa resistência mecânica na condição de laminados a frio e recozidos, visando seu controle e utilização como mecanismo de aumento de resistência nessa classe de aços.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi a caracterização, em termos fenomenológicos e cinéticos, do envelhecimento em aços *Dual Phase* da classe 250/450 MPa de resistência mecânica na condição de laminados a frio e recozidos, visando complementar o desenvolvimento do aço em questão e adequá-lo à aplicação no cliente. O presente estudo visou, também, os seguintes objetivos específicos:

- determinar o efeito da pré-deformação em tração na susceptibilidade ao envelhecimento;
- avaliar a possibilidade da otimização do índice *Bake Hardening* através do estudo da influência do tempo e da temperatura nesse parâmetro;
- identificar os mecanismos responsáveis pelos diferentes estágios de envelhecimento, por meio da determinação dos parâmetros cinéticos;
- avaliar o efeito da adição de cromo nos aspectos fenomenológicos e cinéticos do envelhecimento;
- estabelecer uma correlação entre o índice de envelhecimento e a extensão do patamar de escoamento para aços *Dual Phase* de baixa resistência mecânica;
- estabelecer uma correlação entre o parâmetro YP-EL e a extensão do patamar de escoamento para aços *Dual Phase* de baixa resistência mecânica.

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aços *Dual Phase* laminados a frio

Aços Bifásicos ou *Dual Phase* (DP) são aços de baixo teor de carbono com adições de manganês, 1,2% a 2,0%, ou de manganês e silício, 1,2% a 2,0% e 0,25% a 0,5%, respectivamente, processados de forma a apresentarem uma microestrutura constituída geralmente de ilhas de martensita (M) e bainita (B) dispersas em uma matriz ferrítica (F)⁽¹⁻⁷⁾, figura 3.1. Pequenas quantidades de outras fases ou constituintes, tais como perlita e/ou austenita retida podem também estar presentes.

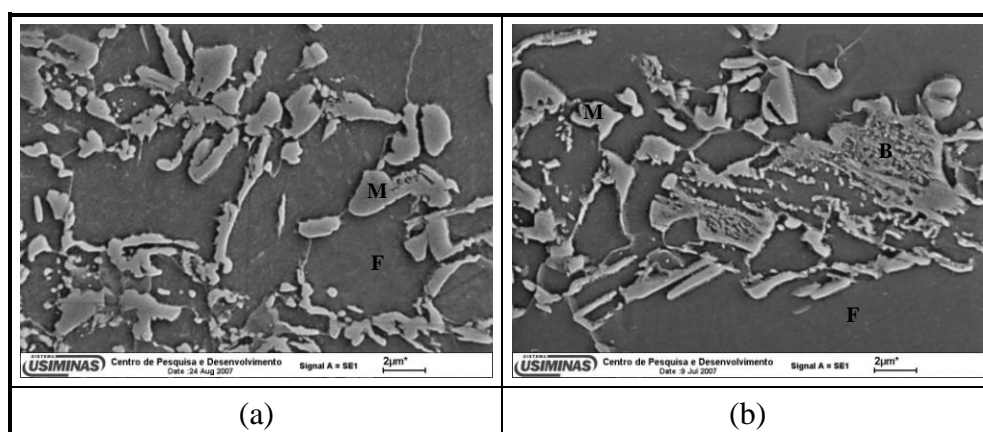


Figura 3.1 – Aspectos microestruturais de aços DP da classe de 590 MPa de limite de resistência laminados a frio. Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ataque: nital 4%⁽²⁾.

Os aços *Dual Phase* laminados a frio são processados, na sua maior parte, via recozimento contínuo. O ciclo utilizado na Usiminas é mostrado de forma esquemática na figura 3.2. De forma geral, ao término da etapa de aquecimento atinge-se uma temperatura no campo intercrítico, denominada de temperatura de encharque (T_{ENC}), que permanece constante durante o tempo de encharque (t_{ENC}). A temperatura de encharque afeta a quantidade de austenita formada na região intercrítica e o seu teor de carbono, influenciando diretamente a temperabilidade do aço⁽⁸⁻¹²⁾.

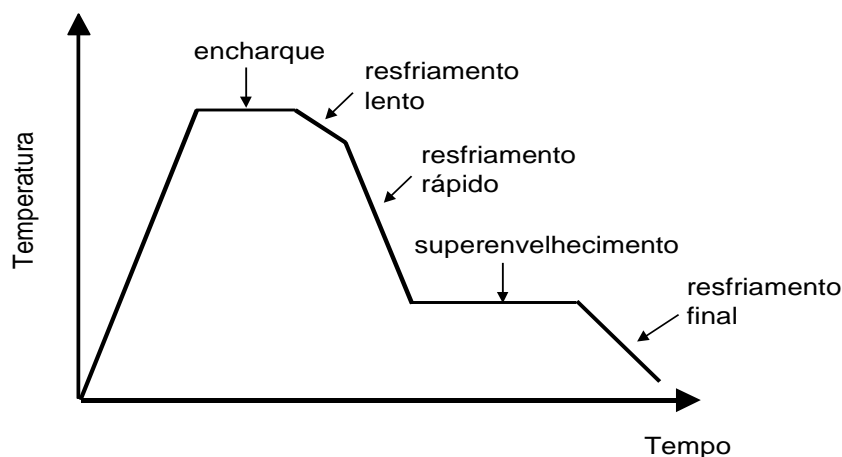


Figura 3.2 - Ciclo típico de recozimento contínuo.

Após o encharque o material é resfriado lentamente com jato de gás até a temperatura de início de resfriamento rápido, ou temperatura de têmpera. O objetivo desse resfriamento lento é diminuir a fração de austenita e enriquecê-la ao máximo em carbono. Atingida a temperatura de têmpera, é iniciado o resfriamento rápido. Nessa etapa, o tempo para a difusão do carbono é muito pequeno, o que faz com que a liga, que se encontrava em equilíbrio no início do resfriamento, se torne extremamente supersaturada ao seu final, gerando uma condição bastante instável. É também durante o resfriamento rápido que ocorre a transformação da austenita em martensita.

Após o resfriamento brusco, o material é submetido a um tratamento de superenvelhecimento ou *overaging*, realizado entre 200°C e 400°C (geralmente abaixo da temperatura de início de transformação martensítica - M_s) por um curto espaço de tempo, em torno de 4 minutos para um material com espessura de 0,7 mm, o que provoca uma redução da quantidade de carbono em solução sólida supersaturada na ferrita. Nessa etapa também tem início o revenimento da martensita formada, cuja extensão será uma função da temperatura e do tempo utilizados. Quando o tratamento de superenvelhecimento é realizado em temperaturas muito elevadas (acima de M_s) ocorre a formação de bainita, e até mesmo de perlita, o que causa um decréscimo nos valores de limite de resistência, além de favorecer o aparecimento do patamar de escoamento^(13, 14). Vale ressaltar, que a etapa de superenvelhecimento é uma característica da Linha de Recozimento Contínuo da Usiminas, projetada para processar

diferentes tipos de aços, podendo ser utilizada, no caso dos aços *Dual Phase*, para adequação da microestrutura ao tipo de aplicação a que o material será submetido.

Após a etapa de *overaging* o material é resfriado até a temperatura ambiente encerrando, dessa forma, o ciclo de recozimento contínuo.

Atualmente, a maior parte dos aços *Dual Phase* fornecidos à indústria automobilística apresentam em sua microestrutura uma quantidade de segundo constituinte (martensita + bainita) acima de 20%, o que lhes confere um limite de resistência superior a 600 MPa⁽¹³⁻¹⁸⁾, como se vê na figura 3.3. Esses aços apresentam elevada resistência à fadiga e boa tenacidade, características essas que os tornam particularmente adequados para a utilização em peças de estrutura e de segurança, como longarinas, travessas e reforços⁽¹⁵⁻¹⁷⁾. No entanto, tem aumentado o interesse por aços *Dual Phase* de menor resistência, na condição de laminados a frio, como por exemplo o aço *Dual Phase* da classe 250/450 MPa de resistência mecânica (DP250/450). Esse tipo de aço destina-se a aplicações em peças externas, na espessura entre 0,5 e 0,7 mm, com uma resistência à indentação superior à de aços convencionais, oferecendo, assim, um potencial de redução de peso.

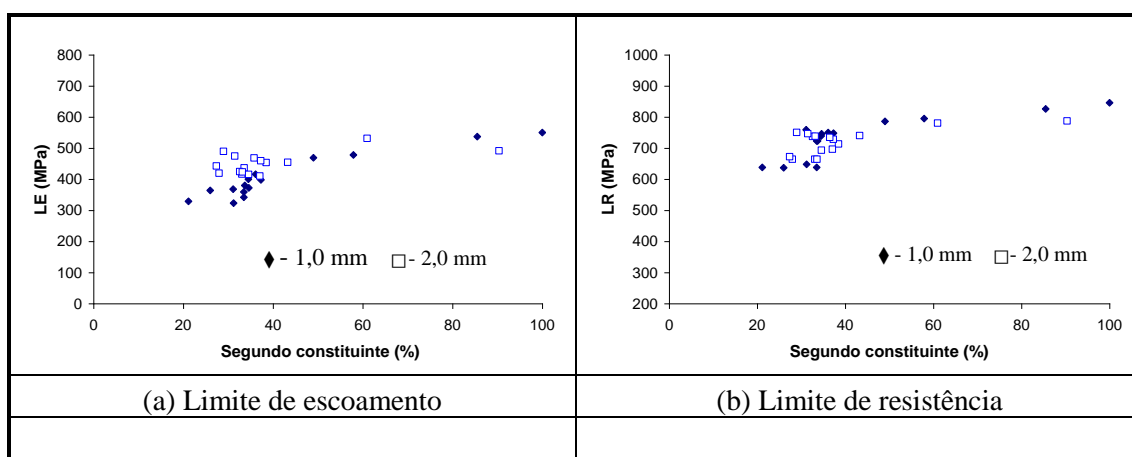


Figura 3.3 - Variação dos limites de escoamento e de resistência com a quantidade de segundo constituinte para aços DP processados nas espessuras de 1,0 mm e 2,0 mm⁽¹⁸⁾.

O aço DP250/450 apresenta excelente nível de conciliação resistência/formabilidade. Essa característica se deve aos elevados valores de alongamento total apresentados por esse grau e à sua grande capacidade de encruamento (baixa relação entre o limite de

escoamento, LE, e o limite de resistência, LR, LE/LR, e alto valor do expoente de encruamento, n , assegurando uma distribuição adequada das deformações nas operações de conformação. Na tabela III.1 são apresentadas as propriedades mecânicas especificadas pela *General Motors* para o aço DP250/450 na condição de laminado a frio.

Tabela III.1 - Propriedades mecânicas para um aço DP da classe de 450 MPa de limite de resistência especificadas pela *General Motors* (especificação GMW3399M-ST-S, abril de 2006).

LE (MPa)	LR (MPa)	AL _T (%) ^(a)	$n_{(10-20\%)}$
250 ~ 330	≥ 450	≥ 27	≥ 0,16
OBS.: a - Base de medida de 80 mm. AL _T : alongamento total. $n_{(10-20\%)}$: expoente de encruamento medido no intervalo de deformação entre 10 e 20%.			

Apesar da crescente demanda por aços *Dual Phase* de baixa resistência mecânica, poucas são as siderúrgicas que dispõem desse tipo de material para comercialização; entre essas está a ArcelorMittal. Na tabela III.2 são apresentadas as propriedades mecânicas do aço DP250/450 produzido pela ArcelorMittal. Na tabela III.3 as propriedades mecânicas do aço DP250/450 (DP450) são comparadas com as de outros graus de aços *Dual Phase* e também com as de aços HSLA, todos produzidos pela ArcelorMittal⁽¹⁹⁾. Como pode ser observado, o aço DP450 apresenta, em relação aos aços HSLA315 e HSLA355, menor limite de escoamento, maior limite de resistência e valores mais elevados de alongamento total e de expoente de encruamento.

Tabela III.2 – Propriedades mecânicas de chapas de aço DP250/450 não revestidas produzidas pela Arcelor.

LE (MPa)	LR (MPa)	AL (%) ^(a)	$n_{(10-20\%)}$
260 – 340	450 – 530	≥ 27	≥ 0,16
OBS.: a - Base de medida de 80 mm. Fonte: www.ArcelorMittal.com			

Tabela III.3 - Propriedades mecânicas de aços DP e HSLA, produzidos pela ArcelorMittal, obtidas em tração⁽¹⁹⁾.

Aço	LE (MPa)	LR (MPa)	AL _T (%) ^(a)	\bar{r}	n
HSLA315	350	444	26,9	1,13	0,159
HSLA355	399	460	25,6	1,20	0,138
DP450	325	495	31,6	1,05	0,197
DP600	412	611	24,1	1,00	0,147
DP750	431	767	17,3	0,87	0,134
OBS.: a – Base de medida: 80 mm. \bar{r} : coeficiente de anisotropia normal médio.					

Na Usiminas, o desenvolvimento do aço *Dual Phase* da classe 250/450 MPa de resistência mecânica teve início em 2004, em escala piloto⁽²⁰⁾. Nessa etapa, buscou-se a adequação dos parâmetros operacionais, composição química e temperatura de encharque às características do aço em questão. Atualmente, estão em andamento experiências na linha industrial, visando à produção desse aço para fornecimento como laminado a frio e revestido.

Tendo em vista o crescente interesse por parte da indústria automotiva na utilização do aço DP250/450 em painéis externos, torna-se necessária a realização de estudos visando à otimização do mecanismo de endurecimento após conformação e cura da pintura, devido ao fenômeno de envelhecimento, para ganhos adicionais de resistência e, conseqüentemente, de redução de peso. Trabalhos recentes^(21 - 23) têm mostrado que aços *Dual Phase* apresentam características de *bake hardenability* e que, devido à sua microestrutura, o processo de envelhecimento é governado por outros mecanismos além daqueles encontrados nos aços *Bake Hardenable* convencionais. Dentro desse contexto, serão discutidos a seguir os aspectos gerais do envelhecimento após deformação e sua aplicação em aços *Bake Hardenable* de baixo e ultra baixo carbono e alguns resultados reportados por outros autores sobre envelhecimento em aços *Dual Phase*.

3.2. 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. 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⁽²⁴⁾.

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. 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, figura 3.4. 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, conforme se verá posteriormente.

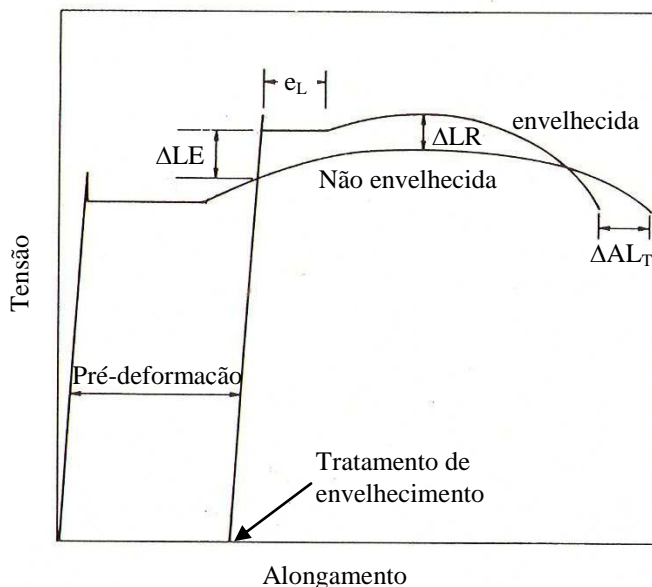


Figura 3.4 – Efeitos do envelhecimento após deformação na curva de tração de um aço baixo C. ΔLE = variação no limite de escoamento devida ao envelhecimento, e_L = deformação de Lüders após o envelhecimento, ΔLR = variação no limite de resistência devida ao envelhecimento, ΔAL_T = variação no alongamento total devida ao envelhecimento⁽²⁴⁾.

O modelo clássico proposto por COTTRELL e BILBY⁽²⁵⁾ para explicar o fenômeno de envelhecimento baseia-se, essencialmente, no alívio das tensões elásticas gerado pela presença de solutos no campo das deslocações. Em condições cinéticas favoráveis, os átomos de soluto sob esse gradiente de potencial elástico difundem para as deslocações formando as “atmosferas de Cottrell”. O decréscimo de energia resultante da associação deslocação-soluto acarreta um acréscimo na tensão para mover as deslocações, o que aumenta a resistência do cristal. No caso do aço, são os elementos intersticiais carbono e nitrogênio os responsáveis pelas manifestações do envelhecimento⁽²⁶⁾.

A velocidade de movimentação dos átomos de soluto para as deslocações é controlada pelo coeficiente de difusão do soluto. A altas temperaturas, as velocidades de difusão são elevadas e os átomos de soluto concentram-se rapidamente em torno das deslocações. Se os átomos de soluto atraem-se mutuamente, pode-se iniciar a precipitação de uma segunda fase cristalina nas proximidades das deslocações. 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

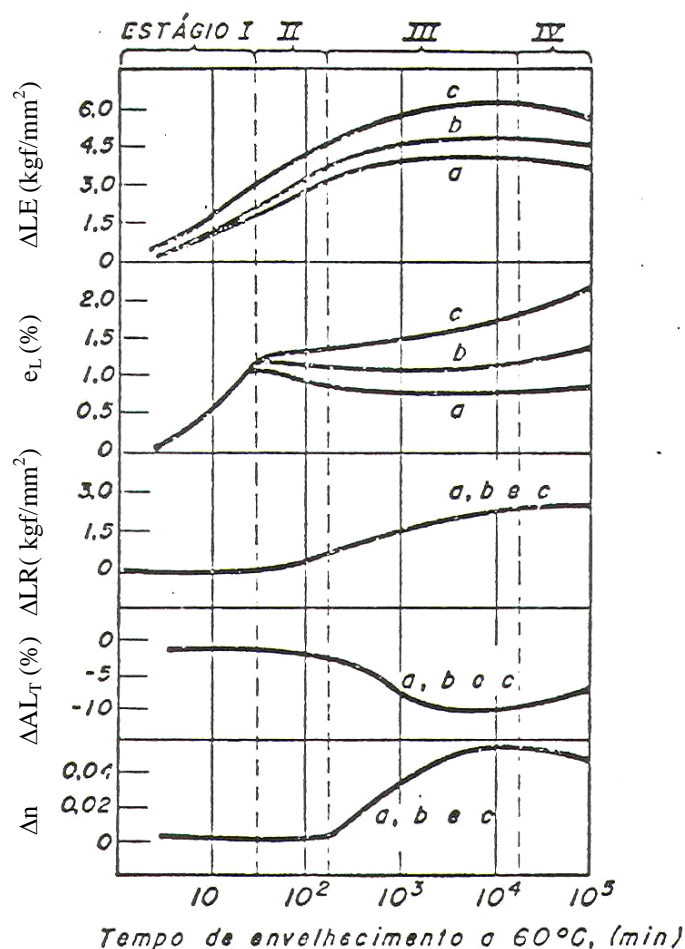
formada). Por outro lado, se os átomos de soluto não se combinam para formar uma nova fase, deve-se estabelecer um estado de equilíbrio, em que os números de átomos de soluto que entram e que deixam um volume finito que contém uma deslocação sejam iguais. Sob essas condições de estado estacionário, a concentração de átomos de soluto é maior nas proximidades da deslocação que no reticulado vizinho. É esse excesso de átomos de soluto associado a uma deslocação que forma a sua atmosfera.

O número de átomos de uma atmosfera depende da temperatura. Aumentando a temperatura, os átomos de soluto se separam das deslocações, o que aumenta a entropia do cristal. Então, com o aumento da temperatura, diminui 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 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⁽²⁷⁾.

O limite de escoamento definido, que reaparece com o envelhecimento após deformação, 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⁽²⁷⁾.

A evolução das propriedades mecânicas de um aço baixo carbono, em função do tempo de envelhecimento, foi descrita em termos de quatro estágios, como representado na figura 3.5⁽²⁸⁾.



Mat.	Grãos/mm ²	ASTM Nº
a	50	~ 2.5
b	195	~ 4.5
c	1850	~ 8.0

Figura 3.5 – Variação das propriedades mecânicas de acordo com os vários estágios de envelhecimento e variando-se o tamanho de grão. Material: aço efervescente, mantido a 200°C, resfriado bruscamente e pré-tracionado até 4%, depois envelhecido a 60°C. Δn = variação no expoente de encruamento devida ao envelhecimento⁽²⁸⁾.

No primeiro estágio, ocorre o aumento da tensão de escoamento e da deformação de Lüders, permanecendo inalteradas as outras propriedades. Nessa etapa as deslocções vão sendo gradativamente ancoradas e o estágio se completa quando a densidade da atmosfera atinge o valor de um átomo de soluto por plano atômico ao longo da linha⁽²⁶⁾.

No segundo estágio, o valor do limite de escoamento continua a crescer, mas a deformação de Lüders permanece essencialmente constante. Os átomos de soluto que continuam migrando formam nuvens de intersticiais em torno das deslocações, introduzindo um obstáculo adicional ao seu movimento. Pode ter início a formação de finos precipitados nas linhas de deslocação. A partir desse estágio seria mais fácil ativar novas fontes de deslocações do que desbloquear aquelas imobilizadas⁽²⁹⁾.

O terceiro estágio tem características semelhantes ao anterior, mas difere no fato de que o expoente de encruamento aumenta, elevando o valor do limite de resistência. Desenvolve-se a precipitação nas deslocações, consolidando o endurecimento permanente do aço.

No quarto estágio, ocorre a recuperação nas propriedades do metal, possivelmente associada a uma dissolução parcial de precipitados, com migração de solutos para contornos de grão⁽²⁶⁾.

Como mostrado na figura 3.5, o tamanho de grão também influencia as mudanças nos valores de limite de escoamento e de deformação de Lüders. De acordo com OBARA *et al.*⁽³⁰⁾, esse comportamento em aços baixo carbono pode ser associado à precipitação de cementita, a qual é controlada pela quantidade de carbono em solução sólida supersaturada. Esses autores observaram uma correlação entre tamanho de grão e quantidade de carbono em solução sólida supersaturada. Após resfriamento de 650°C até 400°C a quantidade de carbono em solução sólida na matriz foi maior para o maior tamanho de grão. Isto elevou a força motriz para a precipitação durante o tempo em que o material permaneceu a 400°C reduzindo, conseqüentemente, a quantidade de carbono disponível para o ancoramento das deslocações durante a etapa de envelhecimento. SNICK *et al.*⁽³¹⁾ também observaram, para um aço com 0,039% de carbono recozido a 850°C e submetido a superenvelhecimento a 400°C durante 3 minutos, uma maior precipitação de cementita no interior dos grãos de maior diâmetro. No entanto, foi verificado por SOENEN *et al.*⁽³²⁾ uma redução da susceptibilidade ao envelhecimento após deformação em aços ultra baixo carbono (0,0020% de carbono) com a diminuição do tamanho de grão. Nesse caso, como não há precipitação de cementita, esse efeito

ocorre porque devido à maior segregação em contorno de grão há menos carbono em solução sólida na matriz.

3.2.1. 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⁽²⁵⁾, em 1949, é geralmente aceito como conceitualmente correto⁽²⁴⁾. De acordo com esse modelo, o processo de envelhecimento começa com a formação de atmosferas de átomos de intersticiais em torno das deslocações e a migração desses átomos em direção às deslocações 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⁽²⁵⁾ como:

$$n(t) = \alpha n_0 \left[\frac{ADt}{kT} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (3.1)$$

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^(33, 34), 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^(33, 34). 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:

$$\Delta LE \propto \alpha n_0 \left[\frac{ADt}{kT} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (3.2)$$

A equação proposta por COTTRELL e BILBY⁽²⁵⁾ foi modificada por HARPER⁽³⁵⁾, 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 3.3, que relaciona W, fração de soluto segregada para as deslocações em um tempo t, com a densidade de deslocações (L). No entanto, HARPER⁽³⁵⁾ 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.

$$W = 1 - \exp \left[-3L \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/3} \left(\frac{ADt}{kT} \right)^{2/3} \right] \quad (3.3)$$

As limitações e simplificações dos modelos descritos anteriormente têm sido apontadas por vários autores⁽³⁶⁻³⁸⁾ e discutidas em detalhes em revisão feita por BAIRD⁽³⁹⁾, onde é enfatizado que os desvios observados em relação aos modelos de COTTRELL e BILBY⁽²⁵⁾ e de HARPER⁽³⁵⁾ parecem 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⁽⁴⁰⁾, 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, equação 3.4, 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 $(LE_t - LE_0)/(LE_{\max} - LE_0)$, onde LE_t é o limite de escoamento após um tempo t de envelhecimento a uma dada temperatura, LE_0 é o mesmo parâmetro determinado antes do envelhecimento e LE_{\max} é o valor máximo atingido pelo limite de escoamento no envelhecimento, k_v 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⁽²⁵⁾ 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⁽⁴¹⁾.

$$Y = 1 - \exp \left[- (k_v t)^m \right] \quad (3.4)$$

A constante k_v na equação (3.4) é dada por

$$k_v = k_0 \exp \left(- \frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (3.5)$$

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

$$\ln \ln \frac{1}{1-Y} = m \ln k_v + m \ln t \quad (3.6)$$

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 3.5 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).

$$\ln k_v = \ln k_0 - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3.7)$$

3.2.2. 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⁽⁴²⁾, 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⁽⁴³⁾.

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 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 3.6 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).

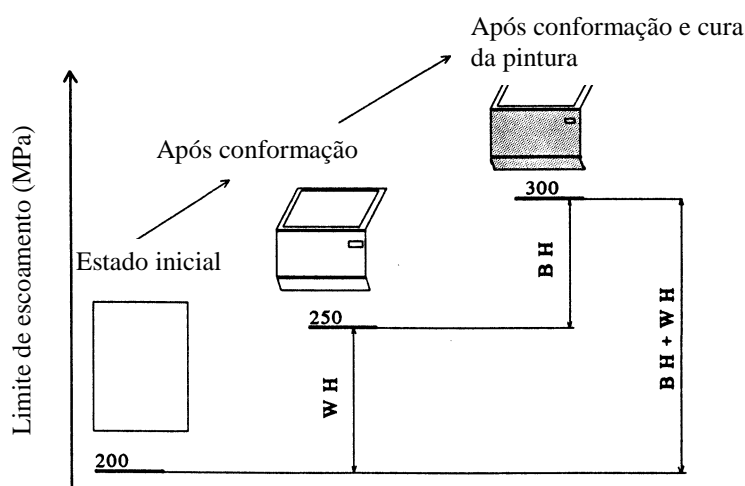


Figura 3.6 - Ilustração esquemática do aumento do limite de escoamento após conformação (WH) e após tratamento térmico de cura da pintura (BH)⁽⁴⁴⁾.

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⁽⁴⁵⁾ 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 3.7. 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⁽⁴⁶⁾, 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 BH_S e BH_I, respectivamente.

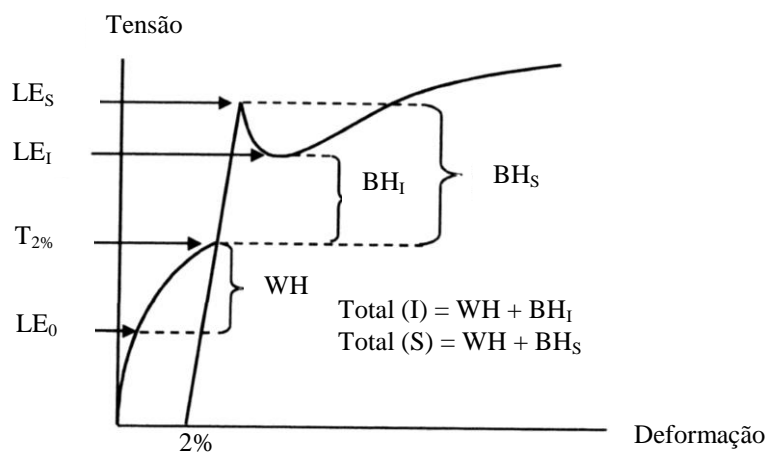


Figura 3.7 – Representação esquemática do teste *Bake Hardening*. LE_0 é o limite de escoamento original do material (determinado a 0,2% para aços que não apresentam escoamento definido); $T_{2\%}$ é a tensão de fluxo para uma pré-deformação de 2% e LE_s e LE_i são os valores de limite de escoamento superior e inferior, respectivamente, após o tratamento de simulação da cura da pintura⁽⁴⁵⁾.

Na tabela III.4 são apresentados valores dos parâmetros BH_i e WH para aços *Bake Hardenable* galvanizados produzidos pela Usiminas via CGL (*Continuous Galvanizing Line*). Conforme se pode verificar, uma peça confeccionada com o aço BH180, por exemplo, apresentaria, após conformação e tratamento de cura da pintura, um aumento de resistência mecânica da ordem de 76 MPa (31 MPa de WH + 45 MPa de BH_i).

Tabela III.4 – Valores de WH e BH para aços *Bake Hardenable* galvanizados. Pré-deformação de 2% em tração. Tratamento de *Bake Hardening*: 170°C/20 min⁽⁴⁷⁾.

Aço	Espessura (mm)	LE _{aço} (MPa)	WH (MPa)	BH _I (MPa)	LE _{peça} (MPa)
BH180	0,76	234	31	45	310
BH210	0,80	261	35	45	341
BH210	0,71	261	41	47	349
BH210	0,76	219	30	39	288
BH260	1,50	322	32	60	414

A determinação da susceptibilidade ao envelhecimento à temperatura ambiente de aços *Bake Hardenable* é feita geralmente por meio do índice de envelhecimento 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⁽⁴⁸⁾. 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 3.8. De acordo com o trabalho realizado por TANIKAWA, HOSOYA e KOIKE⁽⁴⁸⁾, 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%. Para a determinação do parâmetro YP-EL os corpos-de-prova são submetidos ao mesmo tratamento térmico anterior, porém não são pré-deformados. A determinação desse índice é feita simplesmente por meio da medição da extensão do patamar de escoamento após o envelhecimento durante ensaio de tração⁽⁴⁷⁾.

Em estudo realizado no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, MURARI, LOBO e GUIMARÃES⁽⁴⁷⁾ avaliaram a susceptibilidade ao envelhecimento

natural de aços *Bake Hardenable*, visando ao estabelecimento de correlações entre os parâmetros de envelhecimento YP-EL e AI, determinados após o processamento em escala industrial, e os valores de limite de escoamento, limite de resistência, alongamento total e de deformação de Lüders, determinados ao longo do tempo de armazenamento à temperatura ambiente. Conforme relatado pelos autores desse estudo, o AI não foi um bom indicador de susceptibilidade ao envelhecimento natural, sendo a melhor correlação obtida com o parâmetro YP-EL. Nesse caso, os materiais com valores de $YP-EL \leq 0,3\%$ não apresentaram patamar de escoamento no decorrer de seis meses após o seu processamento, sendo considerados, para fins práticos, resistentes ao envelhecimento natural.

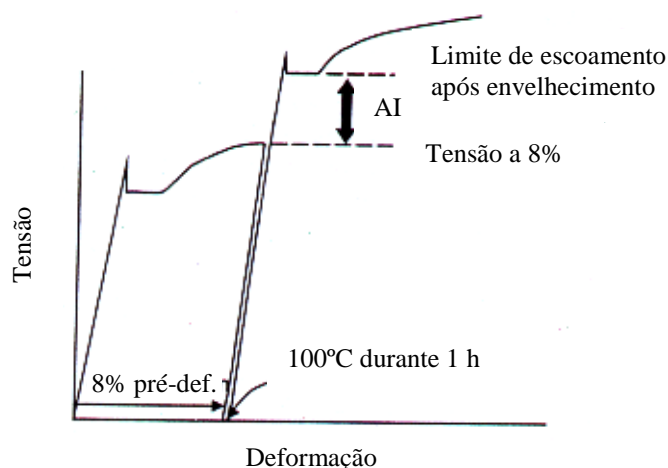


Figura 3.8 - Procedimento esquemático para a determinação do AI⁽⁴⁸⁾.

3.3. Envelhecimento após deformação em aços *Bake Hardenable* convencionais

3.3.1. Influência da pré-deformação e da temperatura

O aumento do limite de escoamento inferior com o tempo de envelhecimento, ΔLE_I , após pré-deformações de 1%, 2% e 5% e envelhecimento a 150°C é mostrado na figura 3.9 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, claramente, que o limite de escoamento aumenta em duas etapas. Na primeira etapa um nível de ΔLE_I 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_I diminui. Conforme se verifica por comparação com a figura 3.10, a segunda etapa de envelhecimento é deslocada para tempos mais curtos se a temperatura de envelhecimento é aumentada.

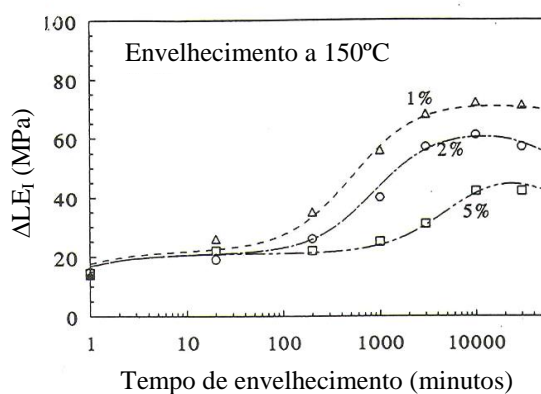


Figura 3.9 – Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após diferentes pré-deformações e envelhecimento a 150°C⁽⁴⁴⁾.

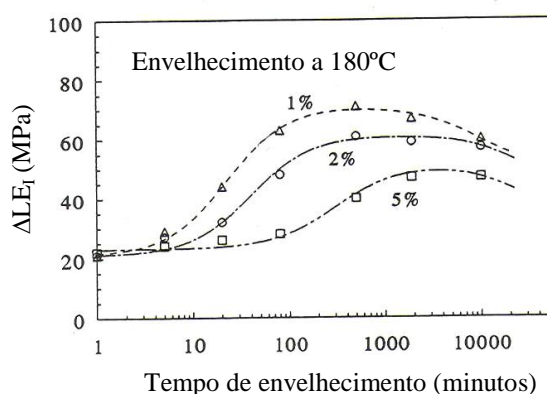


Figura 3.10 - Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após diferentes pré-deformações e envelhecimento a 180°C⁽⁴⁴⁾.

Nas figuras 3.11 a 3.13 são apresentados, para o mesmo aço das figuras 3.9 e 3.10, 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 evidente 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 ΔLE_I é independente da temperatura, para as duas etapas de envelhecimento. Conforme se verifica, para se obter um aumento de ΔLE_I 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 ΔLE_I para um envelhecimento a 150°C.

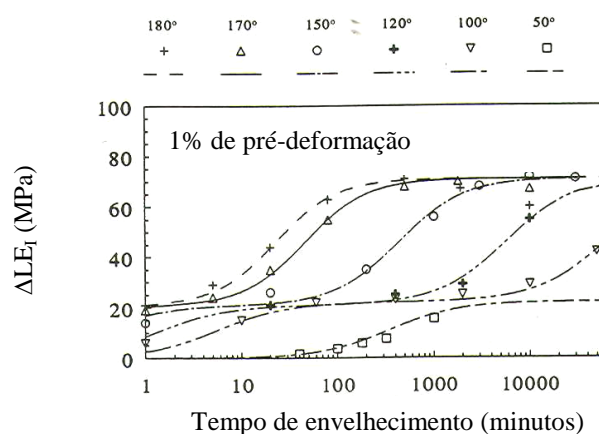


Figura 3.11 – Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após uma pré-deformação de 1% e envelhecimento em diferentes temperaturas⁽⁴⁴⁾.

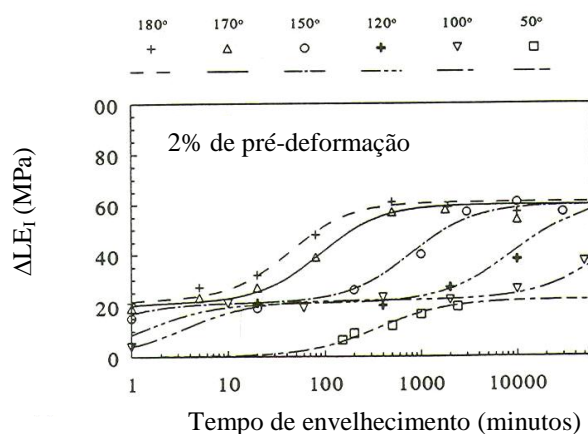


Figura 3.12 – Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após uma pré-deformação de 2% e envelhecimento em diferentes temperaturas⁽⁴⁴⁾.

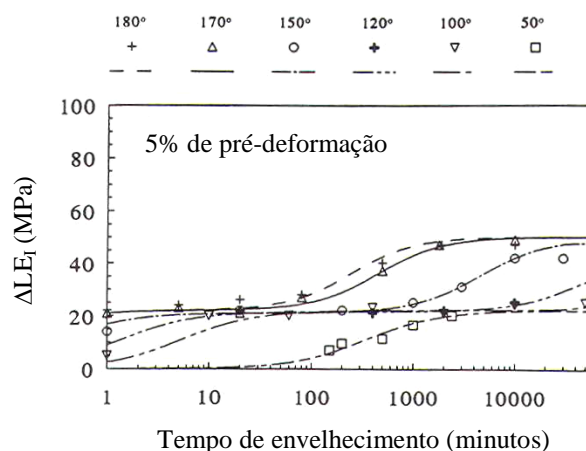


Figura 3.13 – Aumento do limite de escoamento inferior com o tempo após uma pré-deformação de 5% e envelhecimento em diferentes temperaturas⁽⁴⁴⁾.

Uma avaliação quantitativa do aumento máximo no limite de escoamento na primeira e na segunda etapas é apresentada na figura 3.14. 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.

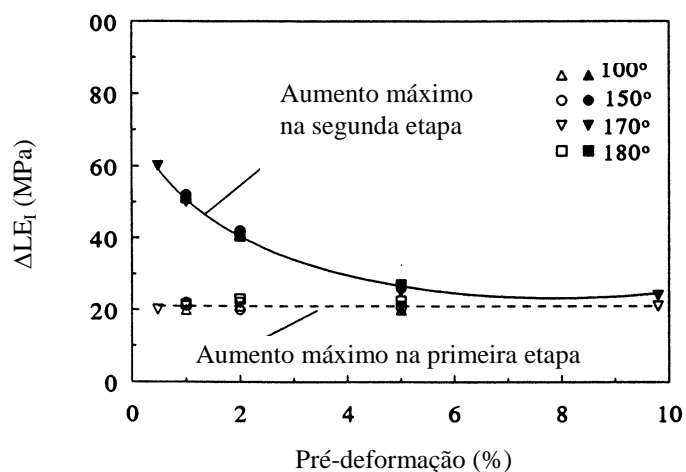


Figura 3.14 – Aumento máximo do limite de escoamento inferior na primeira e na segunda etapas de envelhecimento em função da pré-deformação e da temperatura de envelhecimento⁽⁴⁴⁾.

De acordo com ELSEN e HOUGARDY⁽⁴⁴⁾, 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 3.15. Vale ressaltar que o aspecto mostrado na figura 3.15 é resultante de dois processos que não interagem e podem se desenvolver independentemente. Entretanto, essa superposição irá ocorrer apenas em alguns casos especiais. Na maioria dos casos práticos, os processos irão interagir e ser dependentes um do outro levando a uma situação mais complexa⁽⁴⁹⁾.

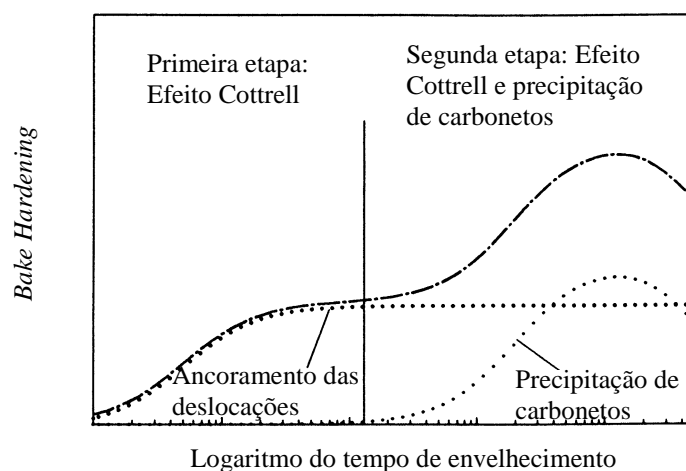


Figura 3.15 - Ilustração esquemática do aumento de limite de escoamento devido ao envelhecimento⁽⁴⁴⁾.

A cinética de envelhecimento de um aço ultra baixo carbono, produzido em escala industrial, foi estudada por BAKER, PARKER e DANIEL⁽⁵⁰⁾. 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 A_{r3} (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⁽⁵⁰⁾ observaram dois estágios distintos de envelhecimento. No primeiro estágio foi obtido um aumento máximo do valor BH_I 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 deslocações 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 deslocações ao longo da rede, aumentando, dessa maneira, o valor BH.

Segundo BAKER, PARKER e DANIEL⁽⁵⁰⁾, 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 deslocações (1 átomo/plano atômico)⁽²⁶⁾. 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_I 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 3.16 são apresentados os resultados dos experimentos de envelhecimento realizados por SNICK *et al.*⁽³¹⁾ 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.

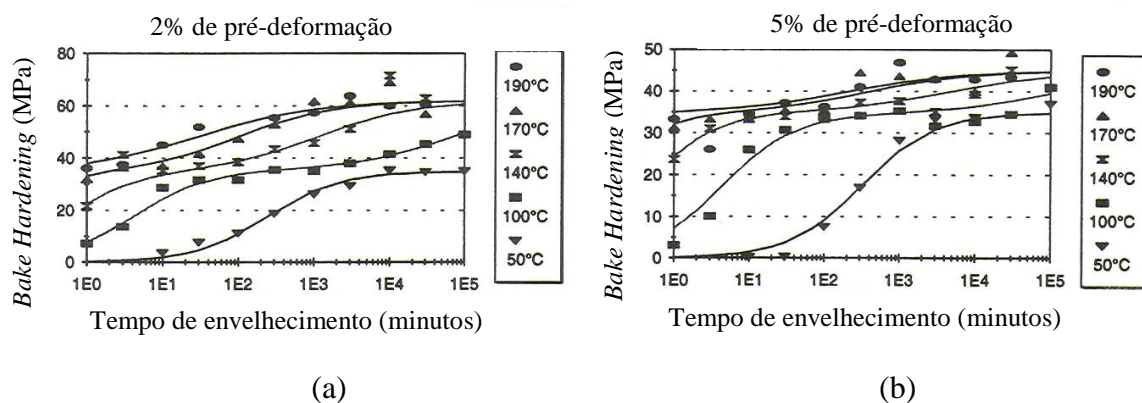


Figura 3.16 – Influência do tempo de envelhecimento e da temperatura de envelhecimento no valor BH para pré-deformações de 2%, figura 3.16(a), e de 5%, figura 3.16(b)⁽³¹⁾.

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, também, a ocorrência de um segundo estágio. Conforme relatado por SNICK *et al.*⁽³¹⁾, 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.*⁽³¹⁾, 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⁽⁵¹⁾. O valor encontrado por SNICK *et al.*⁽³¹⁾ também está de acordo com os resultados obtidos por BAKER, PARKER e DANIEL⁽⁵⁰⁾, 76 kJ/mol – 90 kJ/mol. De acordo com a figura 3.16, 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⁽⁴⁴⁾, figuras 3.11 a 3.13. 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⁽⁴⁴⁾.

DE, VANDEPUTTE e DE COOMAN⁽⁵²⁾ 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. Os experimentos foram realizados em banho de silicone com rigoroso controle de temperatura ($\pm 1,5^\circ\text{C}$), o que é necessário para esse tipo de estudo. 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 (ΔLE_S) 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)^(35,53). Verificou-se, também, que o valor máximo de ΔLE_S não foi influenciado pela quantidade de pré-deformação, para a faixa avaliada, assim como relatado nos trabalhos de SNICK *et al.*⁽³¹⁾, ELSEN e HOUGARDY⁽⁴⁴⁾ e BAKER, PARKER e DANIEL⁽⁵⁰⁾. 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⁽⁵⁴⁾, esses autores 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 figura 3.17.

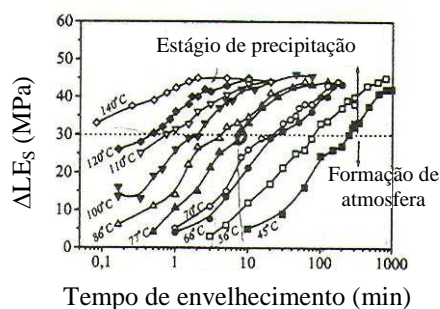


Figura 3.17 – Aumento de ΔLE_S com o tempo de envelhecimento para diferentes temperaturas de envelhecimento e pré-deformação de 5%⁽⁵⁴⁾.

De acordo com DE, VANDEPUTTE e DE COOMAN⁽⁵⁴⁾, 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⁽⁵⁵⁾ e 71,2 kJ/mol⁽⁵⁶⁾.

O valor do expoente do tempo, $m \approx 1/2$, encontrado por DE, VANDEPUTTE e DE COOMAN⁽⁵⁴⁾ 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⁽⁵⁷⁾ foi encontrado um valor de m igual a $1/2$ para a formação do carboneto ϵ na forma de plaquetas nos planos (100) da ferrita. Também foi relatado por ROBERTS, AVERBACH e COHEN⁽⁵⁸⁾, 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.*⁽⁵⁹⁾, 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⁽⁶⁰⁾, 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⁽⁶¹⁾, 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 DE COOMAN⁽⁵⁴⁾, 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 ~ 86 kJ/mol⁽⁵¹⁾, 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⁽²⁴⁾.

Em trabalho realizado por VASILYEV, LEE e KUZMIN⁽²¹⁾ 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⁽⁶²⁾ para a migração do carbono ao longo das linhas de deslocações 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 é igual a $2/3$ 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 deslocações 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 $\langle 100 \rangle$, com m também igual a $1/2$ e ΔH menor do que energia de ativação para a difusão do carbono em volume na ferrita.

3.3.2. Formação de clusters, precipitados e atmosferas de Cottrell

Nos estudos realizados por DE, VANDEPUTTE e DE COOMAN⁽⁵⁴⁾ e RUBIANES e ZIMMER⁽⁶³⁾, nos quais foi observado o segundo estágio de envelhecimento para aços de ultra baixo carbono, foram feitas análises via microscopia eletrônica de transmissão, em conjunção com espectroscopia de dispersão de raios-X, visando à detecção e identificação de *clusters* de carbono e/ou precipitados ao longo das deslocações. No entanto, nenhuma partícula foi observada, concluindo-se que elas são muito pequenas para serem detectadas por essas técnicas.

Posteriormente, em estudo realizado por PERELOMA *et al.*⁽⁶⁴⁾, visando à detecção dessas partículas, foram utilizadas também análises via APT (*Atom Probe Tomography*), que permite determinar de maneira precisa teores de carbono e de vários outros elementos na matriz e em várias fases, além de medir a composição local de regiões ultrafinas tais como *clusters* de soluto e deslocações. Nesse estudo, investigou-se a formação de finos carbonetos e *clusters*, assim como a segregação de vários

elementos de liga para os contornos de grãos e deslocamentos de aço baixo carbono com adição de cromo, tabela III.5. As análises foram realizadas em amostras pré-deformadas de 12% em tração e envelhecidas em banho de óleo a 94°C.

Tabela III.5 – Composição química dos aços estudados por PERELOMA *et al.*⁽⁶⁴⁾. (% p/p).

C	N	Mn	Al	S	P	Si	Ni	Cr	Cu
0,064	0,0028	0,21	0,047	0,0045	0,0050	0,024	0,015	0,74	0,007

As observações de microscopia eletrônica de transmissão revelaram a formação de finos precipitados para tempos de envelhecimento da ordem de 10^3 s a 10^6 s, além dos carbonetos grosseiros presentes inicialmente na microestrutura. Esses precipitados foram identificados como Cr_{23}C_6 com rede cúbica ($a = 1,07$ nm), figura 3.18. Além dos precipitados encontrados, as análises realizadas por APT revelaram a presença de *clusters* de cromo e carbono contendo de 20 a 50 átomos, figuras 3.19(a) e 3.19(b). Partículas finas de carboneto (2 – 3 nm) também foram detectadas por APT, figura 3.19(c). O perfil de concentração mostrou que essas partículas continham átomos de ferro, carbono e cromo. Foi utilizado o termo *cluster* quando uma pequena segregação de átomos de soluto (menos que 100 átomos) foi detectada. Além disso, verificou-se a ausência de uma estrutura cristalina definida nos *clusters*. Ao mesmo tempo, precipitados têm um número significativamente maior de átomos (de poucas centenas até milhares) e apresentam um arranjo cristalográfico bem definido (isto é, planos claramente visíveis).

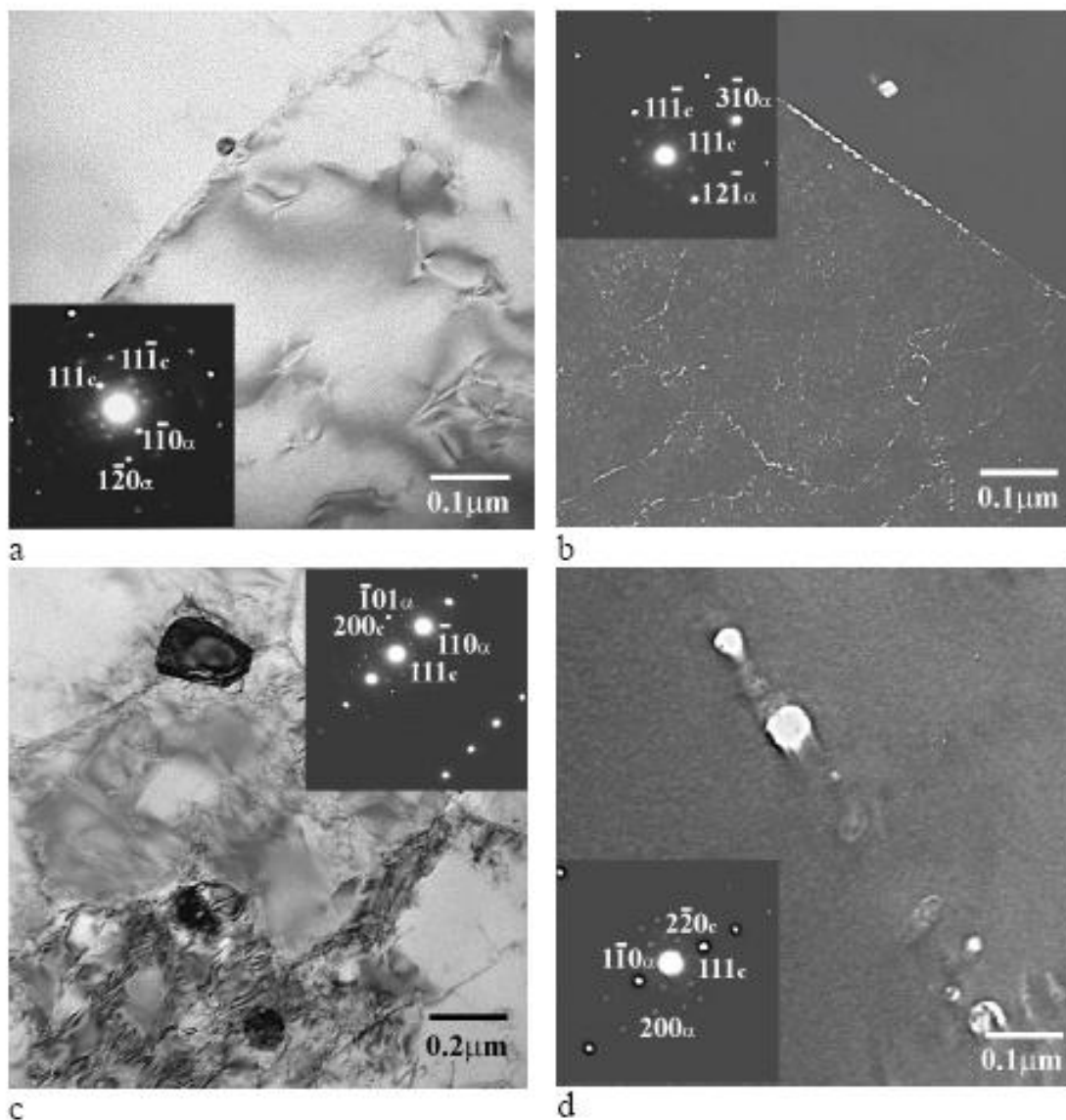


Figura 3.18 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de microestrutura de aço com adição de cromo após envelhecimento a 94°C por 294 s (a, b) e 1800 s (c, d). Campo claro (a, c) e campo escuro (b, d). Inserido em a: $[111]_{\alpha} // [-220]_{\text{C}}$, em b: $[-1-3-7]_{\alpha} // [-220]_{\text{C}}$ em c: $[111]_{\alpha} // [02-2]_{\text{C}}$ e em d: $[001]_{\alpha} // [11-2]_{\text{C}}$, onde C denota Cr_{23}C_6 e α denota ferrita⁽⁶⁴⁾.

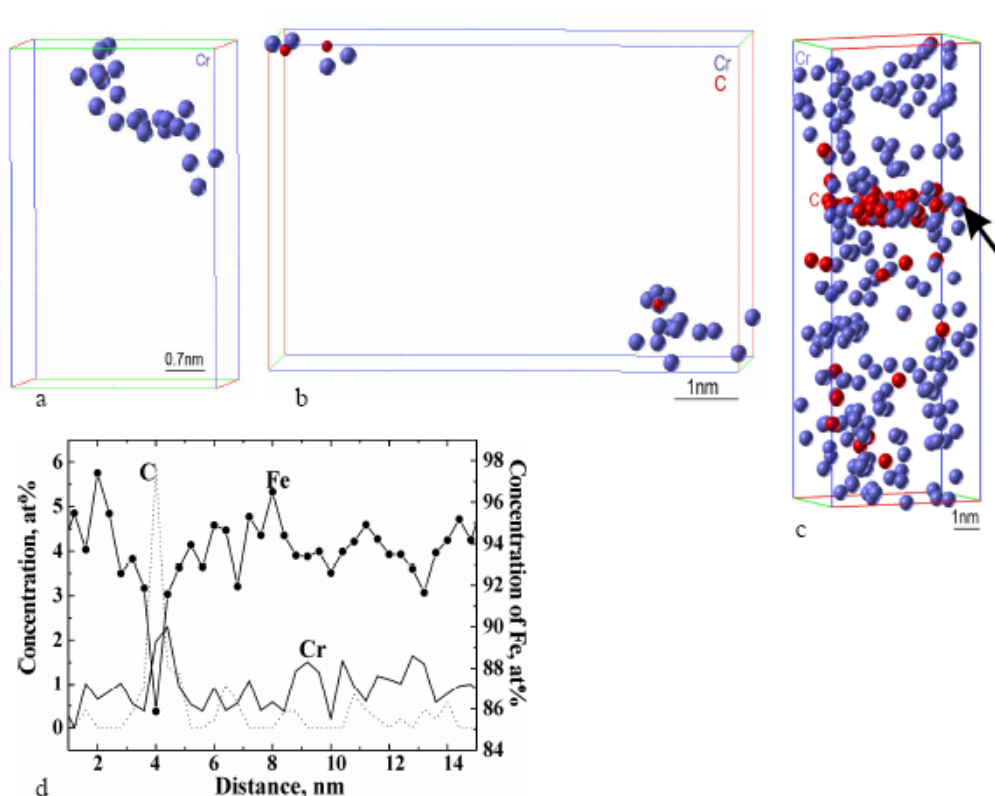


Figura 3.19 – Mapas atômicos mostrando *clusters* de Cr (a) e C-Cr (b) e partícula de precipitado (c). Todos os outros átomos foram ocultados para clareza de entendimento. Perfil de concentração (d) ao longo da largura do carboneto mostrado na figura c⁽⁶⁴⁾.

Em outro trabalho, PERELOMA *et al.*⁽⁶⁵⁾ investigaram a formação de atmosferas de Cottrell e *clusters* em aços de baixo (BC) e extra baixo teor de carbono (EBC), ver composição química na tabela III.6. Após reaquecimento a 1050°C por 30 min, todas as amostras foram laminadas a morno (640°C) a uma taxa de deformação média de 30 s⁻¹ para reduções de 65% realizadas em um único passe em laminador piloto. A espessura da chapa após laminação foi de 4 mm. A chapa foi resfriada ao ar até a temperatura ambiente.

Tabela III.6 – Composição química dos aços estudados por PERELOMA *et al.*⁽⁶⁵⁾. (% p/p).

Aço	C	Mn	P	Cr	B	Ti	Al	N
EBC	0,02	0,12	0,004	0,07	--	--	0,048	0,0067
BC (Cr, P)	0,04	0,32	0,004	0,50	--	--	0,028	0,0024
BC (Cr, B, Ti)	0,04	0,33	--	0,51	0,004	0,014	0,022	0,0045

As amostras para microscopia eletrônica de transmissão foram retiradas longitudinalmente à direção de laminação e foram preparadas por polimento eletroquímico usando uma solução de ácido perclórico a 5% em metanol a -30°C e uma diferença de potencial de 50 V. As amostras para os estudos de APT foram retiradas transversalmente à direção de laminação.

Em todos os aços, pequenos *clusters* de 15 a 50 átomos foram observados na matriz ferrítica. Exemplos desses *clusters* nos aços EBC e BC (Cr, B, Ti) são mostrados nas figuras 3.20(a) e (c), respectivamente. Uma densidade muito maior de *clusters* C-Cr foi observada nos aços ligados em comparação com o aço EBC. A densidade foi de $0,025 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ no aço EBC e de $2,5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ e $0,2 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ nos aços BC (Cr, P) e BC (Cr, B, Ti), respectivamente. Além disso, a composição dos *clusters* foi diferente para as duas classes de aço. Os *clusters* no aço EBC são ricos em carbono enquanto que nos aços ligados eles são ricos em cromo.

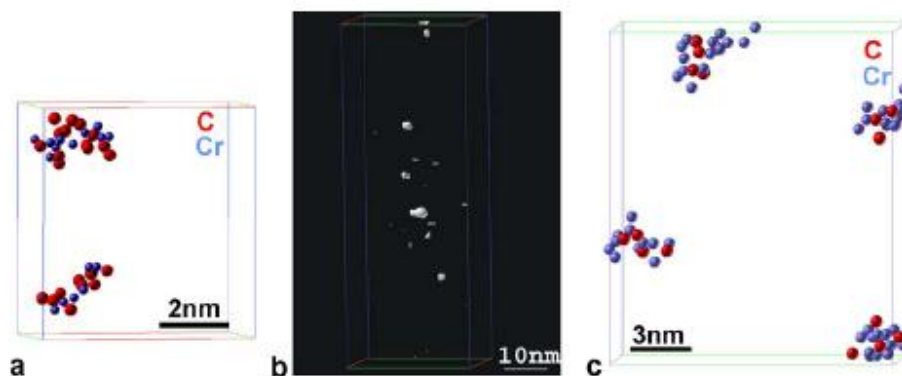


Figura 3.20 – Observações de *clusters* nos aços. (a) Mapa atômico selecionado (volume $6,6 \times 3,12 \times 16,1 \text{ nm}^3$) de *clusters* de C-Cr no aço EBC. (b) Superfície de isoconcentração 1,75%at C + Cr em amostra de aço EBC contendo $13,9 \times 10^6$ átomos. (c) Mapa atômico selecionado (volume analisado $13,8 \times 14,9 \times 17,4 \text{ nm}^3$) de *clusters* de C-Cr no aço BC (Cr, B, Ti). Os átomos da matriz foram suprimidos para clareza de entendimento⁽⁶⁵⁾.

Nas figuras 3.21(a) e (b) são mostradas várias deslocações com atmosferas de carbono no volume de análise para o aço BC (Cr, P). Algumas delas são deslocações simples, enquanto outras formam nódulos ou configurações mais complexas. Na figura 3.21(c) é mostrado um mapa atômico representativo de uma atmosfera de Cottrell. Nas figuras 3.21(d) e (e) observa-se a superfície de isoconcentração de carbono para uma atmosfera e nas figuras 3.21(f) e (g) são apresentados perfis de concentração ao longo das deslocações.

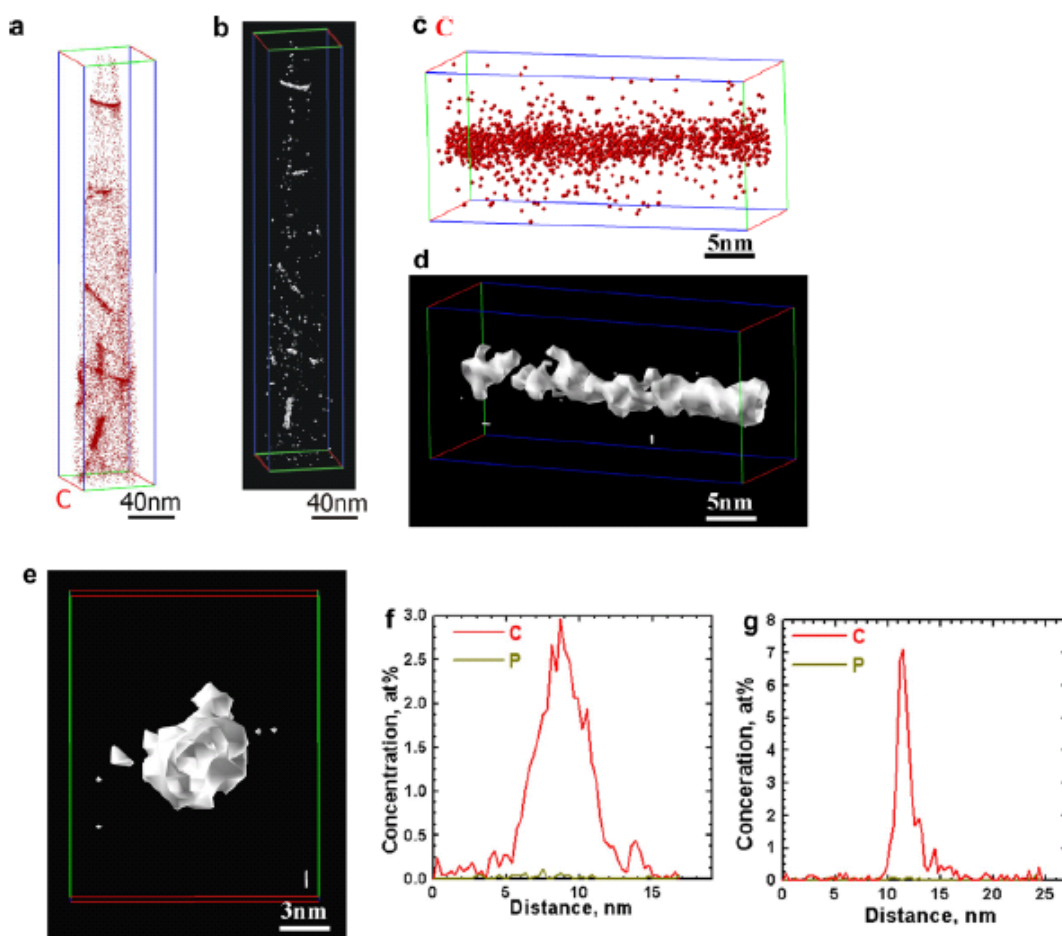


Figura 3.21 – Mapa atômico da distribuição de C no aço BC (Cr, P) (a). Superfície de isoconcentração plotada no nível de 1,75%at de C (b). Número total de átomos no volume analisado ($43,6 \times 10^6$). Mapa atômico representativo de uma atmosfera de Cottrell (c). Superfície de isoconcentração de C correspondente a 1,75%at de C mostrando a forma da atmosfera de duas direções perpendiculares (d) e (e). Exemplos de perfis de concentração ao longo das deslocações (f) e (g)⁽⁶⁵⁾.

3.4. Envelhecimento em aços *Dual Phase*

Como foi comentado anteriormente, o aumento do limite de escoamento por meio da cura da pintura, devido ao fenômeno de envelhecimento, também ocorre nos aços *Dual Phase* e se constitui numa importante contribuição para o aumento da resistência à indentação de componentes feitos com esse tipo de aço para a utilização em peças de estrutura e também em painéis externos^(21 - 23, 66).

Na figura 3.22 são apresentadas curvas de envelhecimento para um aço *Dual Phase* e para um aço acalmado ao alumínio (DDQ). São mostradas duas condições: i) sem pré-deformação e ii) com 5% de pré-deformação. Observa-se que o aço *Dual Phase*, para a condição sem pré-deformação, apresenta um comportamento de aumento de limite de escoamento semelhante ao observado para o aço DDQ, porém com valores mais elevados dessa propriedade. Além disso, o aço *Dual Phase* também apresenta um maior aumento de resistência devido ao encruamento. Conforme se verifica, o limite de escoamento do aço DDQ após 5% de pré-deformação e tratamento de envelhecimento a 170°C por 20 minutos teve um aumento de 9 kgf/mm² (de 18 kgf/mm² para 27 kgf/mm²). Por outro lado, o limite de escoamento do aço *Dual Phase*, para as mesmas condições, teve um aumento de aproximadamente 21 kgf/mm² (de 21 kgf/mm² para 42 kgf/mm²) resultando numa boa performance com relação à resistência à indentação. Outra vantagem do aço *Dual Phase* é o aumento do limite de resistência de aproximadamente 10% com a aplicação da pré-deformação.

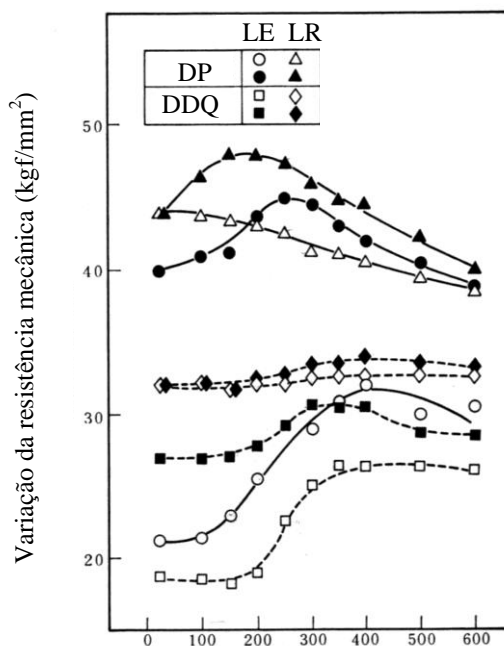


Figura 3.22 – Variação das propriedades mecânicas de aços DP e acalado ao Al (DDQ) com a temperatura de envelhecimento⁽⁹⁾. Símbolos abertos: sem pré-deformação; símbolos cheios: 5% de pré-deformação.

Estudos realizados por FARAL e HOURMAN⁽¹³⁾ e por TANAKA *et al.*⁽⁶⁷⁾ sobre o fenômeno de envelhecimento em aços *Dual Phase* focaram-se na determinação do valor *Bake Hardening*. FARAL e HOURMAN⁽¹³⁾ relataram valores de *Bake Hardening* para diferentes aços *Dual Phase* entre 50 MPa e 100 MPa. TANAKA *et al.*⁽⁶⁷⁾ relataram valores de *Bake Hardening* para aços *Dual Phase* entre 45 MPa e 80 MPa.

Ao contrário dos aços EBC e UBC, para os quais o fenômeno de envelhecimento é bem caracterizado e cujos efeitos estão relacionados principalmente à quantidade de átomos de carbono em solução sólida intersticial e à densidade de deslocamentos, nos aços *Dual Phase* ainda não são conhecidos, de maneira satisfatória, os mecanismos fundamentais que controlam o comportamento de envelhecimento, assim como os parâmetros associados a esse fenômeno (m e ΔH). Em função da microestrutura apresentada pelos aços *Dual Phase*, é esperado que o mecanismo de envelhecimento nesses aços seja mais complexo do que aquele apresentado pelos aços *Bake Hardenable* convencionais, discutidos anteriormente. Além do efeito de envelhecimento após deformação que ocorre na matriz ferrítica, o revenimento do segundo constituinte, em

especial o da martensita, pode influenciar de maneira crucial o comportamento mecânico dos aços *Dual Phase*. Portanto, antes de se discutirem os aspectos relacionados ao envelhecimento nos aços *Dual Phase* deve-se considerar os aspectos relativos ao revenimento do segundo constituinte.

3.4.1. O revenimento da martensita

WATERSCHOOT, VERBEKEN e DE COOMAN⁽⁶⁸⁾ estudaram, por meio de dilatométrica e difração de raios-X, o revenimento de uma martensita com 0,72% de carbono, 1,53% de manganês, 0,11% de silício, 0,28% de cromo e 0,20% de molibdênio, composição muito semelhante à da martensita de um aço *Dual Phase* considerado em um estudo anterior por WATERSCHOOT *et al.*⁽⁶⁶⁾. Os resultados obtidos por esses pesquisadores podem ser descritos em cinco estágios, resumidos a seguir:

Estágio I: Redistribuição dos átomos de carbono em temperaturas entre 60°C e 120°C. Nessa etapa, ocorre a segregação dos átomos de carbono para as deslocações e a formação de *clusters* de carbono na matriz. A quantidade de carbono que pode segregar para as deslocações da martensita em ripa é de cerca de 0,2%⁽²⁷⁾. Essa segregação de carbono resulta em uma pequena redução de volume, em torno de 0,05%, e em uma significativa redução da tetragonalidade da martensita. A energia de ativação determinada pelos autores⁽⁶⁸⁾ para esse estágio, 98,9 kJ/mol a 100,6 kJ/mol, foi associada à difusão do carbono na martensita para as deslocações distribuídas uniformemente nesse constituinte, e é coerente com o valor do expoente do tempo encontrado ($m = 2/3$), previsto para a formação das atmosferas de Cottrell em torno das deslocações. Em trabalho realizado por CHENG *et al.*⁽⁶⁹⁾ foi obtido, durante o revenimento de uma martensita com 1,13% de carbono em temperaturas inferiores a 100°C, uma energia de ativação de aproximadamente 80 kJ/mol.

Estágio II: Precipitação de carbonetos de transição na faixa de temperatura entre 120°C e 200°C. Esse estágio é caracterizado por uma redução de volume de aproximadamente 0,30%, associada à precipitação do carboneto ϵ ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$), que é hexagonal, e/ou do carboneto η (Fe_2C), que é ortorrômbico. Em estudos anteriores^(27, 69) foi citado como o

primeiro estágio do revenimento. A energia de ativação relatada por WATERSCHOOT, VERBEKEN e DE COOMAN⁽⁶⁸⁾ para esse estágio é de 123,8 kJ/mol e está de acordo com a faixa obtida por CHENG *et al.*⁽⁶⁹⁾, 111 kJ/mol – 126 kJ/mol. O valor encontrado, conforme relatado no trabalho de SHERMAN, ELDIS e COHEN⁽⁷⁰⁾, foi associado à difusão dos átomos de ferro, ao longo das deslocções, para fora dos *clusters*, o que permitiria a acomodação da rede local em uma estrutura hexagonal compacta ou ortorrômbica. WATERSCHOOT, VERBEKEN e DE COOMAN⁽⁶⁸⁾ também obtiveram o valor do expoente do tempo para esse estágio, $m = 0,39$, o que é compatível com uma cinética de crescimento de carboneto ε/η em forma de placas, com o fluxo difusivo normal à interface carboneto matriz, para a qual o expoente do tempo na equação que relaciona a fração transformada, Y , com o tempo, t , seria igual a $1/2$.

Estágio III: Transformação do carboneto η em carboneto χ ($\text{Fe}_{2,2}\text{C}$ ou $\text{Fe}_{2,5}\text{C}$) na faixa de temperatura entre 200°C e 300°C. A energia de ativação encontrada por WATERSCHOOT, VERBEKEN e DE COOMAN⁽⁶⁸⁾ para esse estágio foi de 135,8 kJ/mol.

Estágio IV: Decomposição da austenita retida em ferrita e cementita na faixa de temperatura entre 250°C e 350°C. Esse estágio é acompanhado por um aumento de volume e o valor da energia de ativação depende do teor de carbono do aço, figura 3.23. WATERSCHOOT, VERBEKEN e DE COOMAN⁽⁶⁸⁾ encontraram uma energia de ativação de 154,7 kJ/mol. CHENG *et al.*⁽⁶⁹⁾ obtiveram um valor igual a 130 KJ/mol.

Estágio V: Conversão dos carbonetos de transição em cementita na faixa de temperatura entre 290°C e 390°C. Resulta em uma redução adicional de volume da martensita da ordem de 0,30%. Ao final desse estágio a martensita apresenta uma estrutura cúbica. O valor da energia de ativação encontrada por WATERSCHOOT, VERBEKEN e DE COOMAN⁽⁶⁸⁾ foi de 176,1 kJ/mol, valor inferior ao observado por CHENG *et al.*⁽⁶⁹⁾, 200 kJ/mol.

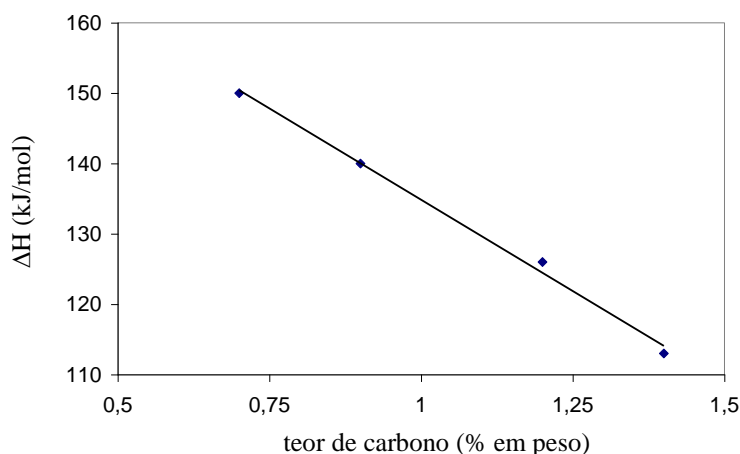


Figura 3.23 – Variação da energia de ativação do quarto estágio de revenimento com o teor de carbono⁽⁵⁸⁾.

3.4.2. O revenimento da bainita

De acordo com BHADESHIA⁽⁷¹⁾, existem diferenças essenciais entre o comportamento de revenimento da bainita e da martensita. Quando comparada com a martensita, a bainita cresce em temperaturas relativamente altas nas quais a microestrutura sofre recuperação durante a transformação. A extensão dessa recuperação é maior que aquela associada com o autorevenimento da martensita. Conseqüentemente, quando microestruturas bainíticas de aços baixo carbono são recozidas em temperaturas da ordem de 700°C por 1 h, há apenas um pequeno aumento no grau de recuperação e uma pequena mudança na morfologia das plaquetas de ferrita ou na densidade das partículas de carbonetos. O amaciamento rápido ocorre apenas quando as plaquetas de ferrita mudam para ferrita equiaxial. Durante a mudança para uma microestrutura mais equiaxial, a cementita esferoidiza e coalesce consideravelmente. O revenimento continuado então causa mudanças muito pequenas de dureza com o tempo.

Ao contrário dos aços martensíticos, pequenas variações na concentração de carbono (0,06% – 0,14%) têm pequeno efeito na curva de revenimento da bainita. O carbono tem um forte efeito de endurecimento por solução sólida. Por isso, a resistência da martensita cai significativamente quando o carbono precipita durante o revenimento. Para microestruturas bainíticas, o carbono não está em solução sólida, mas está precipitado na forma de carbonetos grosseiros, os quais contribuem pouco para a

resistência^(72, 73). Portanto, é esperado que a resposta ao revenimento da bainita não seja influenciada pela concentração média de carbono.

De acordo com BLECK e BRÜHL⁽²²⁾, embora a formação de bainita esteja associada com a expansão de volume, como ocorre com a formação de martensita, seu efeito sobre o valor *Bake Hardening* é menos pronunciado, em função da menor geração de tensões residuais na ferrita, conforme será discutido adiante.

3.4.3. Efeito do revenimento prévio da martensita no envelhecimento de aços *Dual Phase*

CHANG⁽⁷⁴⁾ estudou o efeito do revenimento prévio da martensita nas propriedades mecânicas de um aço *Dual Phase* com 0,05% de carbono durante o envelhecimento a 177°C para tempos entre 10² s e 10⁵ s. Os tratamentos de revenimento foram realizados a 100°C, 232°C e 371°C durante 60 s, 600 s e 1200 s. De um modo geral, foi observado um aumento do limite de escoamento com o tempo de envelhecimento a 177°C para todos os tratamentos de revenimento realizados previamente. Verificou-se, também, a ocorrência de um máximo na curva do limite de escoamento. Esses resultados foram associados ao envelhecimento após deformação na matriz ferrítica e à redução das tensões residuais na ferrita, devido à contração de volume da martensita durante o tratamento de envelhecimento. De acordo com SPEICH, SCHWOEBLE e HUFFMAN⁽⁷⁵⁾, tensões residuais são geradas na ferrita durante a têmpera, em função da expansão de volume envolvida na transformação da austenita em martensita. Essas tensões residuais são adicionadas à tensão externa aplicada, produzindo um escoamento abaixo do limite de escoamento normal do aço. Dessa forma, o alívio das tensões residuais durante o tratamento de envelhecimento, em função do revenimento da martensita, resulta em um aumento do limite de escoamento. Para tempos suficientemente elevados, para os quais as tensões residuais já foram eliminadas e a segregação de carbono para as deslocções se completou, o amaciamento da martensita torna-se o efeito dominante, o que explica a redução do limite de escoamento. Conforme verificado por CHANG⁽⁷⁴⁾, à medida que se aumentam as temperaturas e os tempos de revenimento prévio, o efeito da martensita no aumento do limite de

escoamento durante o envelhecimento é reduzido. Com relação ao limite de resistência, CHANG⁽⁷⁴⁾ observou, para as maiores temperaturas e tempos de revenimento prévio, uma elevação desse parâmetro com o aumento do tempo de envelhecimento, o que foi explicado pelo envelhecimento após deformação na matriz ferrítica. Para os menores tempos e para a menor temperatura de revenimento prévio, 100°C, foi observada uma redução do limite de resistência com o aumento do tempo de envelhecimento, efeito que foi creditado ao maior revenimento da martensita durante o envelhecimento. A variação do alongamento total mostrou-se coerente com o comportamento apresentado pelo limite de resistência. Para as temperaturas de revenimento prévio mais elevadas, 371°C e 232°C, observou-se uma redução desse parâmetro, enquanto que para a temperatura de 100°C foi observado um aumento. Por fim, CHANG⁽⁷⁴⁾ observou que as amostras revenidas a 100°C apresentaram o maior valor de deformação de Lüders após o envelhecimento, efeito que foi creditado à maior quantidade de carbono em solução sólida supersaturada na ferrita. Nesse caso, não houve efeito do tempo de revenimento prévio no valor desse parâmetro, apenas do tempo de envelhecimento.

3.4.4. Efeito da pré-deformação no envelhecimento de aços *Dual Phase*

Na figura 3.24 é mostrado o aumento do valor *Bake Hardening* em função da pré-deformação (até 12%) para um aço *Dual Phase* da classe de 600 MPa de limite de resistência (DP-600), e também para os aços HSLA-500 e TRIP-800, para efeito de comparação. Conforme se observa, os aços DP-600 e HSLA-500 exibem um comportamento que é típico de aços *Bake Hardenable* convencionais, para os quais o valor *Bake Hardening* atinge um máximo para uma pré-deformação entre 0% e 1%, figura 3.25, e logo após diminuem gradualmente com o aumento da pré-deformação. Para o aço TRIP-800, observa-se o maior aumento do valor *Bake Hardening*, atingindo o seu máximo para uma pré-deformação entre 1% e 2%. Para pré-deformações superiores a 4% não foi observado patamar de escoamento para esse aço, o que explica valores iguais para BH_S e BH_I . Nesse caso, considerou-se como valor BH a diferença máxima entre a curva de um corpo-de-prova pré-deformado e envelhecido e a curva de um corpo-de-prova recozido. O mesmo procedimento foi utilizado para o aço DP600.

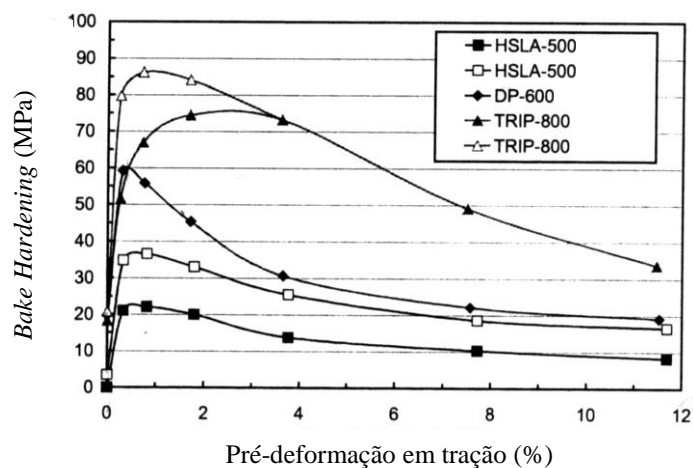


Figura 3.24 – *Bake Hardening* em função da pré-deformação para aços HSLA-500, DP-600 e TRIP-800. Os símbolos cheios se referem ao limite de escoamento inferior e os símbolos abertos se referem ao limite de escoamento superior⁽⁴⁵⁾.

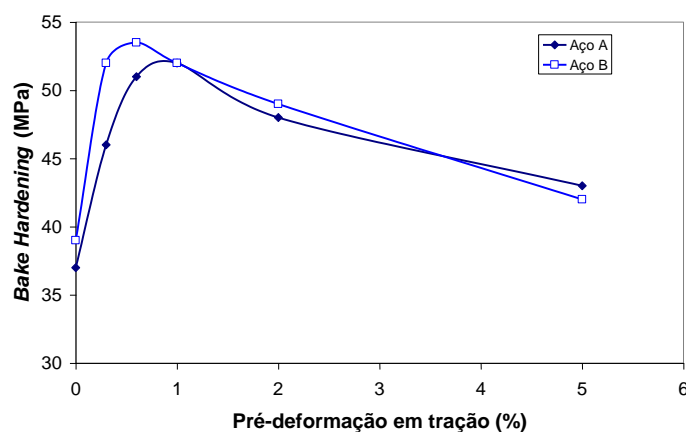


Figura 3.25 – Efeito da pré-deformação no valor *Bake Hardening*. Composição química: Aço A: 0,0020% C, 0,25% Mn, 0,0066% P, 0,010% S, 0,04% Al, 0,0014% N e 0,019% Ti. Aço B: 0,0031% C, 0,20% Mn, 0,063% P, 0,009% S, 0,03% Al, 0,0025% N e 0,013% Ti (adaptado de JEONG⁽⁷⁶⁾).

Em estudo realizado por BLECK e BRÜHL⁽²²⁾ também foi verificado, para um aço *Dual Phase* com aproximadamente 20% de martensita e 1,7 mm de espessura, ver composição química na tabela III.7, um aumento máximo do valor *Bake Hardening* para uma pré-deformação em tração de 0,5%, figura 3.26. O material utilizado foi recozido intercriticamente a 770°C durante 60 s e resfriado com água até a temperatura ambiente.

Tabela III.7 – Composição química do aço estudado por BLECK e BRÜHL⁽²²⁾. (% p/p).

C	Mn	Si	Cr	Al	N
0,068	1,46	0,06	0,48	0,03	0,005

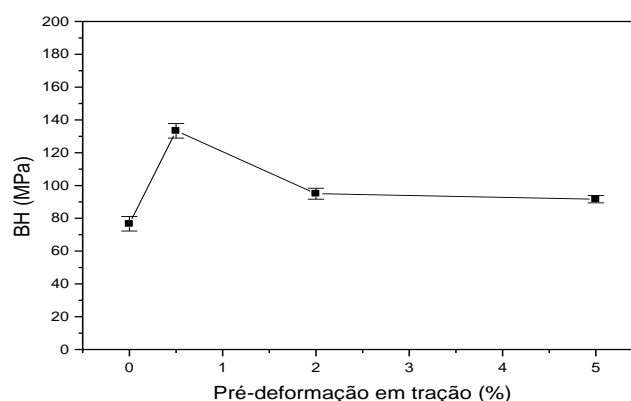


Figura 3.26 – Efeito da pré-deformação em tração no valor *Bake Hardening* (adaptado de BLECK e BRÜHL⁽²²⁾).

Na figura 3.27 é mostrado o efeito da pré-deformação em tração no aumento do limite de escoamento após envelhecimento de um aço *Dual Phase* estudado por TANAKA *et al.*⁽⁶⁷⁾. Como se observa, o ponto de máximo ocorreu para uma pré-deformação da ordem de 1%, sendo menos pronunciado para a temperatura de 100°C. O aço estudado por TANAKA *et al.*⁽⁶⁷⁾, com 0,08% de carbono, 0,05% de silício, 0,019% de fósforo, 0,042% de alumínio, 1,22% de manganês e 0,5% de cromo, foi recozido continuamente, com a etapa de encharque realizada a 800°C por 1 min, e resfriado a uma taxa de 10°C/s até a temperatura ambiente.

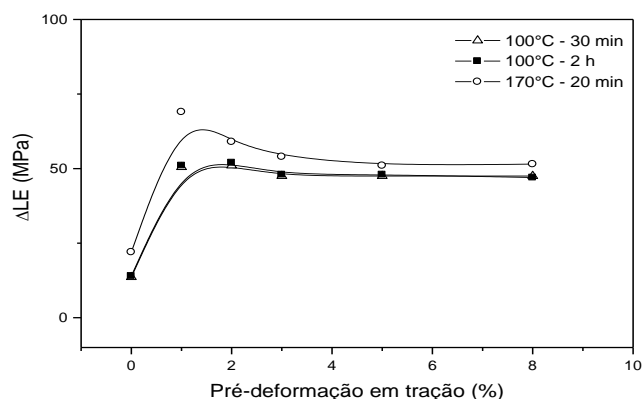


Figura 3.27 – Efeito da pré-deformação em tração no aumento do limite de escoamento após envelhecimento de aço *Dual Phase* (adaptado de TANAKA *et al.*⁽⁶⁷⁾).

KRIEGER, JANECEK e ESTRIN⁽²³⁾ estudaram o efeito da pré-deformação em tração no valor *Bake Hardening* de dois aços *Dual Phase* laminados a frio e galvanizados por imersão a quente, ver composição química na tabela III.8. Os aços com espessura de 0,8 mm (62% de redução a frio) foram processados em um simulador de galvanização por imersão a quente com temperatura de encharque de 840°C (S1) e 800°C (S2), tempo de encharque de 3 min, temperatura de têmpera de 710°C (S1) e 690°C (S2), taxa de resfriamento rápido de 43°C/s (S1) e 41°C/s (S2), temperatura de superenvelhecimento de 300°C e tempo de superenvelhecimento de 1 min e temperatura do pote de zinco de 460°C. Os aços S1 e S2 apresentaram, respectivamente, uma microestrutura com 75% de ferrita e 25% de martensita e 63% de ferrita e 37% de martensita. As microestruturas observadas por microscopia óptica são apresentadas nas figuras 3.28 e 3.29. Vale ressaltar o menor grau de bandeamento da microestrutura do aço S1, em função, provavelmente, do menor teor de manganês na composição desse aço.

Tabela III.8 – Composição química dos aços estudados por KRIEGER, JANECEK e ESTRIN⁽²³⁾. (% p/p).

Aço	C	Mn	Si	Cr
S1	0,12	1,1	0,1	0,6
S2	0,14	1,7	0,1	0,1

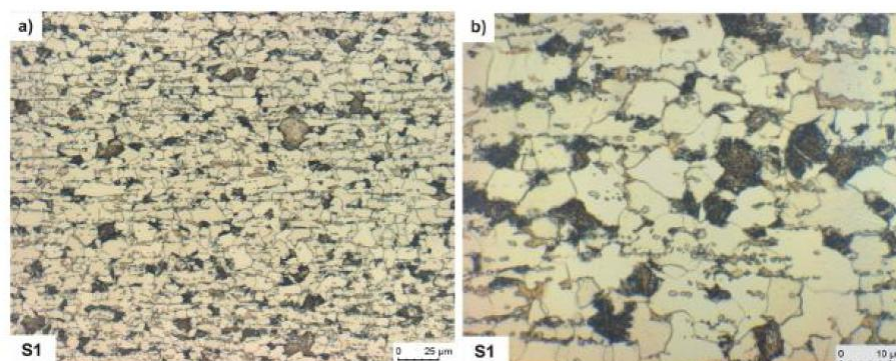


Figura 3.28 – Microestrutura do aço S1 como recozido⁽²³⁾.

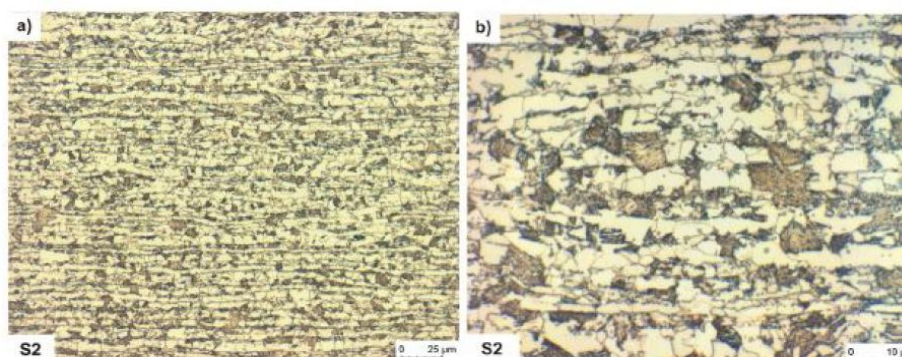


Figura 3.29 – Microestrutura do aço S2 como recozido⁽²³⁾.

Na figura 3.30 é apresentado o efeito da pré-deformação no índice *Bake Hardening* dos aços investigados por KRIEGER, JANECEK e ESTRIN⁽²³⁾. Conforme se observa, são apresentados para cada aço dois valores de *Bake Hardening*, um calculado com base nas dimensões originais do corpo-de-prova (BH*) e o outro calculado com base na área do corpo-de-prova pré-deformado (BH), o qual leva em consideração o encruamento. Por questões óbvias, o comportamento desse último não será discutido. Como se pode notar, o valor BH* inicialmente apresenta uma elevação com o aumento da pré-deformação em tração, atingindo um valor máximo para a pré-deformação de 0,5%. Para valores adicionais de pré-deformação, o valor BH* apresenta redução, com tendência de estabilização em torno de 40 MPa. Entretanto, não se observa aumento de resistência devido ao envelhecimento para os aços na condição de não deformados. Verifica-se, ainda, que o aço S2, com maior quantidade de martensita, apresentou maior valor BH*.

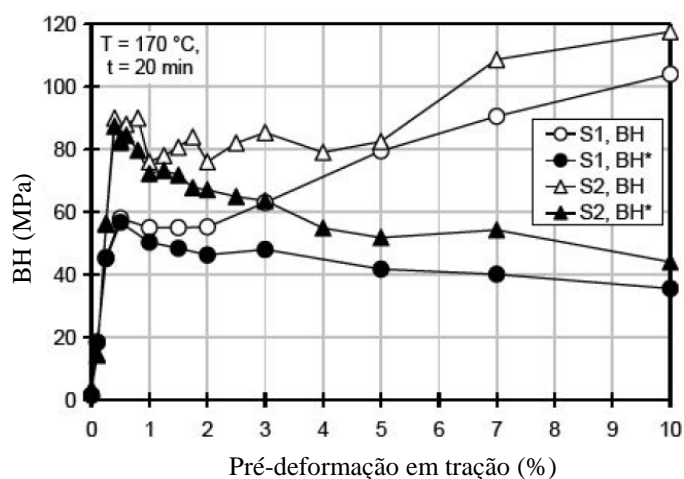


Figura 3.30 – Influência da pré-deformação no índice *Bake Hardening*⁽²³⁾.

De acordo com KRIEGER, JANECEK e ESTRIN⁽²³⁾ e TANAKA *et al.*⁽⁶⁷⁾, o comportamento do índice *Bake Hardening* com a pré-deformação, com a presença de um ponto de máximo, pode ser explicado em função das mudanças na estrutura das deslocamentos e na interação entre deslocamentos e átomos de carbono em solução sólida. Segundo esses autores, é razoável assumir uma distribuição heterogênea de carbono em solução sólida ao final da etapa de resfriamento lento no recozimento contínuo, consequência da transformação parcial da austenita em ferrita, o que resulta em alto teor de carbono nas interfaces entre as duas fases. Portanto, nessas condições, é esperado que ocorra uma redistribuição de carbono entre essas duas fases. No entanto, se o material é resfriado rapidamente a partir da temperatura de têmpera, a difusão é inibida e a maior parte do carbono que está em solução sólida ficará aprisionada nas deslocamentos introduzidas nas interfaces ferrita/martensita. Dessa forma, sobram deslocamentos livres (ou com pouco carbono) no interior dos grãos de ferrita, o que faz com que o aumento no limite de escoamento seja pequeno. Todavia, à medida que alguma deformação é aplicada (0,5% ~1,0%), as deslocamentos que estão nas interfaces ferrita/martensita são desancoradas e escorregam em direção ao interior dos grãos de ferrita, tornando a distribuição de deslocamentos mais uniforme. Com o tratamento de envelhecimento, o carbono também se distribui mais uniformemente entre as deslocamentos, ancorando-as todas, o que resulta em um aumento do valor BH. Com o aumento adicional da pré-deformação, novas deslocamentos são introduzidas e o bloqueio torna-se menos efetivo em função do teor limitado de carbono em solução sólida, o que explica a queda do valor BH.

Na figura 3.31 observa-se o aumento da resistência total (WH + BH) para os aços HSLA-500, DP-600 e TRIP-800 mostrados na figura 3.24. Para pré-deformações inferiores a 4%, a alta capacidade de encruamento do aço DP-600 acarreta um elevado valor *Work Hardening* fazendo com que o aumento total de resistência seja igual ao do aço TRIP-800, caracterizado por um acentuado valor *Bake Hardening*. Entretanto, para pré-deformações maiores que 4%, os valores *Work Hardening* e *Bake Hardening* obtidos para o aço TRIP-800 se combinam e superam os valores de resistência total observados para o aço DP-600. Observa-se, ainda, que os aços multiconstituídos apresentam aumento de resistência total superior a duas vezes ao aumento de resistência do aço HSLA-500, para todos os níveis de pré-deformação.

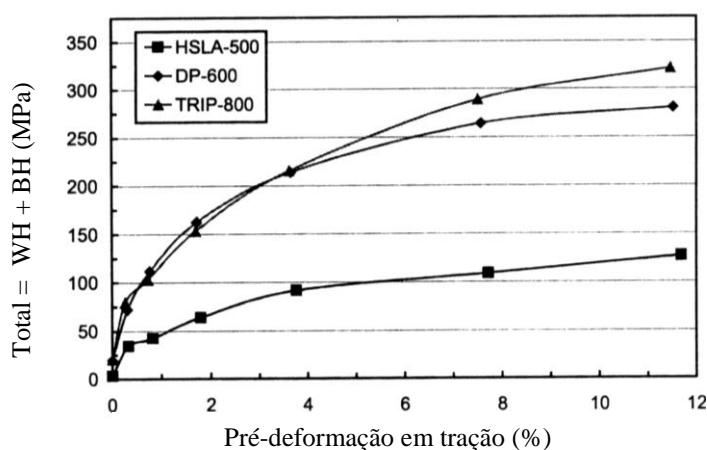


Figura 3.31 – Aumento da resistência total (WH + BH) em função da pré-deformação para os aços HSLA-500, DP-600 e TRIP-800. Para o caso de escoamento contínuo foi determinado o valor de LE para uma deformação plástica de 0,2%. Na presença de patamar de escoamento, foi utilizado o valor do limite de escoamento superior após o tratamento de *Bake Hardening* para o cálculo do valor BH⁽⁴⁵⁾.

A variação do limite de resistência após tratamento de *Bake Hardening* em função da pré-deformação para os aços HSLA-500, DP-600 e TRIP-800 é apresentada na figura 3.32. Pode-se notar que os aços DP-600 e TRIP-800 apresentam um aumento contínuo e, praticamente, idêntico do limite de resistência com a pré-deformação, para níveis superiores a 2%, enquanto o aço HSLA-500 não apresenta variação de limite de resistência com a pré-deformação após tratamento de *Bake Hardening*.

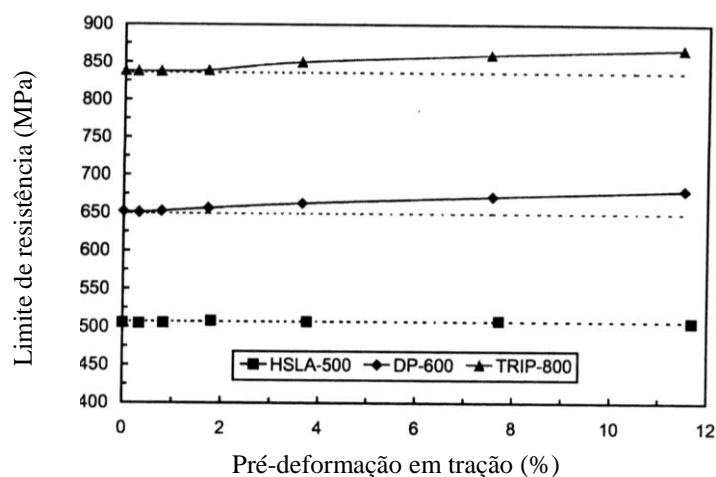


Figura 3.32 – Limite de resistência em função da pré-deformação para aços HSLA-500, DP-600 e TRIP-800. As linhas tracejadas representam os respectivos valores de limite de resistência na condição antes da pré-deformação e do tratamento de *Bake Hardening*⁽⁴⁵⁾.

3.4.4.1. Efeito da pré-deformação na estrutura de deslocamentos de aços *Dual Phase*

Em estudo realizado por TIMOKHINA, HODGSON e PERELOMA⁽⁷⁷⁾ investigou-se o efeito da pré-deformação e do tratamento de *Bake Hardening* na microestrutura de um aço *Dual Phase*, ver composição química na tabela III.9, processado via laminação padrão e recozimento intercrítico a 780°C por 180 s seguido de têmpera até a temperatura ambiente. Foram analisadas amostras com 0%, 5%, 10% e 20% de pré-deformação em tração (PD), antes e após o tratamento de *Bake Hardening* (BH), realizado a 170°C por 30 min.

Tabela III.9 – Composição química do aço estudado por TIMOKHINA, HODGSON e PERELOMA⁽⁷⁷⁾. (% p/p).

C	Si	Mn	Al	Cu	Cr
0,036	1,065	1,08	0,018	0,004	0,083

A microestrutura do aço *Dual Phase* consistiu de $75 \pm 5\%$ de ferrita poligonal e $15 \pm 4\%$ de martensita, figura 3.33. As análises por microscopia eletrônica de transmissão também revelaram a presença de uma pequena quantidade de bainita. O tamanho de grão ferrítico foi de $9 \pm 1,9 \mu\text{m}$ e a densidade média de deslocamentos na matriz foi de $0,96 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ para a condição recozida, tabela III.10. As áreas de ferrita

poligonal presentes nas vizinhanças da martensita apresentaram um aumento na densidade de deslocações causado pela propagação de tensões da martensita na matriz ferrítica macia, associado à expansão de volume resultante da transformação da austenita em martensita, figura 3.33(b). A microestrutura do aço DP foi caracterizada por um grande número de partículas de Fe_3C dentro da bainita e da ferrita. As partículas eram finas e foram observadas ao longo de deslocações simples e também em estruturas empilhadas de deslocações na matriz ferrítica, figura 3.33(c).

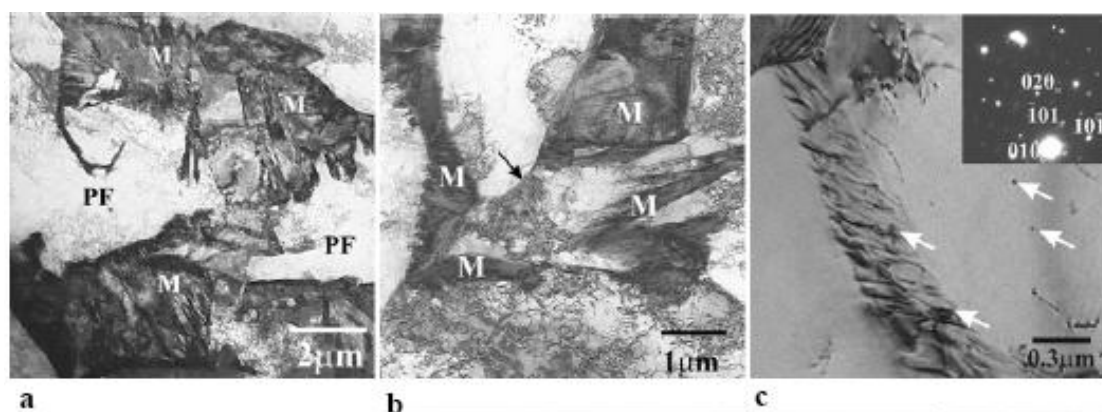


Figura 3.33 – (a) microestrutura do aço DP após recozimento intercrítico. (b) formação de deslocações móveis na interface ferrita/martensita indicada pelas setas no aço DP. (c) carbonetos de Fe_3C (indicados pelas setas) na ferrita do aço DP ($[101]_{\alpha} // [101]_c$)⁽⁷⁷⁾.

Tabela III.10 – Caracterização microestrutural da estrutura de deslocações na ferrita poligonal⁽⁷⁷⁾.

Condição		DP
recozido	Densidade de deslocações (10^{14} m^{-2})	$0,96 \pm 0,04$
	Distância média entre as deslocações (nm)	309 ± 28
5% de PD	Densidade de deslocações (10^{14} m^{-2})	$2,4 \pm 0,06$
	Distância média entre as deslocações (nm)	88 ± 11
5% de PD + BH	Densidade de deslocações (10^{14} m^{-2})	$2,4 \pm 0,09$
	Distância média entre as deslocações (nm)	90 ± 10
10% de PD	Densidade de deslocações (10^{14} m^{-2})	$3,04 \pm 0,04$
	Distância média entre as deslocações (nm)	72 ± 12
10% de PD + BH	Densidade de deslocações (10^{14} m^{-2})	$3,6 \pm 0,05$
	Distância média entre as deslocações (nm)	68 ± 4
20% de PD	Densidade de deslocações (10^{14} m^{-2})	$3,9 \pm 0,04$
	Distância média entre as deslocações (nm)	60 ± 12

As microanálises de microscopia eletrônica de transmissão em amostras envelhecidas não revelaram mudanças microestruturais significativas em relação à condição como recebida, exceto pela formação de carbonetos de Fe_3C na ferrita poligonal e o revenimento da martensita, com a formação de carbonetos, figura 3.34.

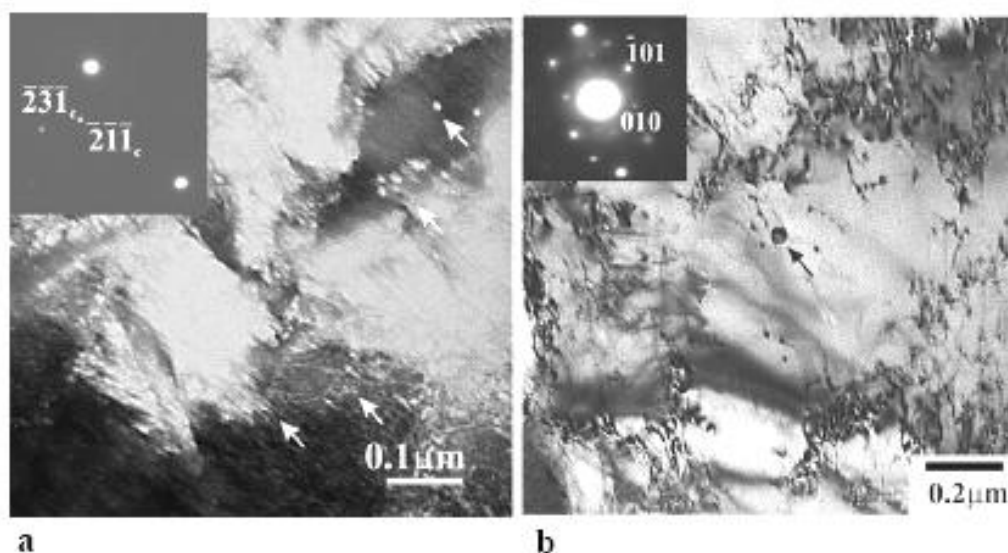


Figura 3.34 – Imagem de campo escuro de partículas de Fe_3C na martensita (a) e imagem de campo claro de Fe_3C na ferrita do aço DP após tratamento de *Bake Hardening*⁽⁷⁷⁾.

O aço *Dual Phase*, após 5% de pré-deformação, apresentou um aumento na densidade média de deslocações da ferrita poligonal para $2,4 \pm 0,06 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, tabela III.10. Entretanto, não foram encontradas células de deslocações nesse aço. Verificou-se, também, que o tratamento de *Bake Hardening* não levou à redução na densidade de deslocações na ferrita poligonal.

Após a aplicação de pré-deformação de 10%, a microestrutura foi caracterizada por um aumento na densidade média de deslocações na ferrita poligonal, tabela III.10. O aumento na pré-deformação também levou à formação de estrutura celular de deslocações, figuras 3.35(a) e 3.35(b). Carbonetos finos foram observados na matriz ferrítica, além disso, alguns foram encontrados nas deslocações. Análises de difração de raios-X confirmaram um aumento no número de carbonetos de ferro após adicional tratamento de *Bake Hardening* no aço com 10% de pré-deformação. Ilhas de austenita

retida, decompostas, consistindo de ferrita e carbonetos, também foram encontradas na microestrutura, figura 3.35(c).

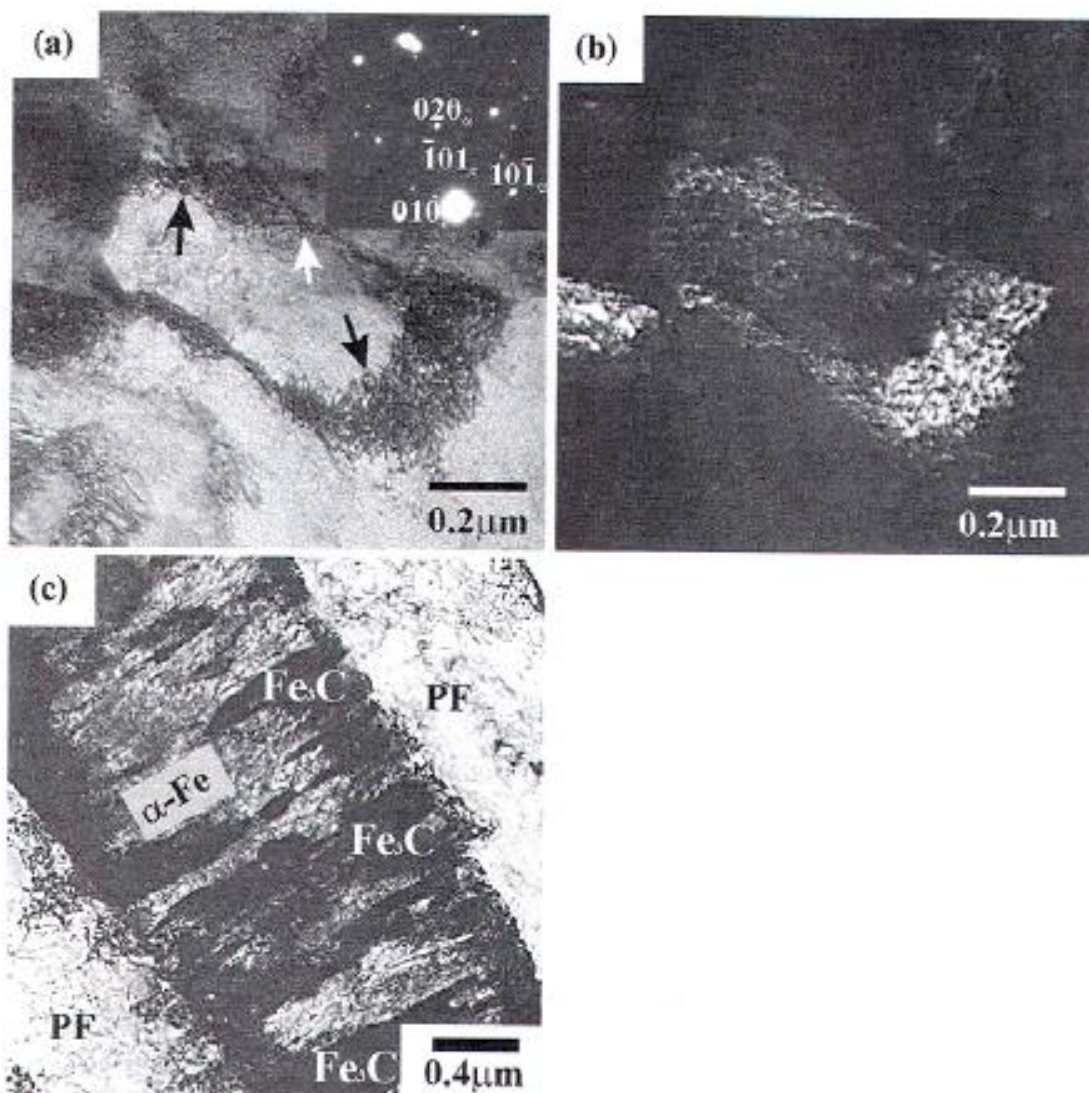


Figura 3.35 – Imagens de campo claro, (a) e (b), e de campo escuro, (c), da microestrutura do aço DP pré-deformado de 10%. (a) e (b) formação de células e formação de carbonetos nas paredes das deslocações (as setas indicam os carbonetos). (c) decomposição da austenita retida⁽⁷⁷⁾. PF: Ferrita poligonal.

A aplicação de 20% de pré-deformação seguida de tratamento térmico de envelhecimento levou à formação de uma densa estrutura de deformação na ferrita poligonal, figuras 3.36. Cristais de martensita apresentaram revenimento e alguns deles apresentaram maclação

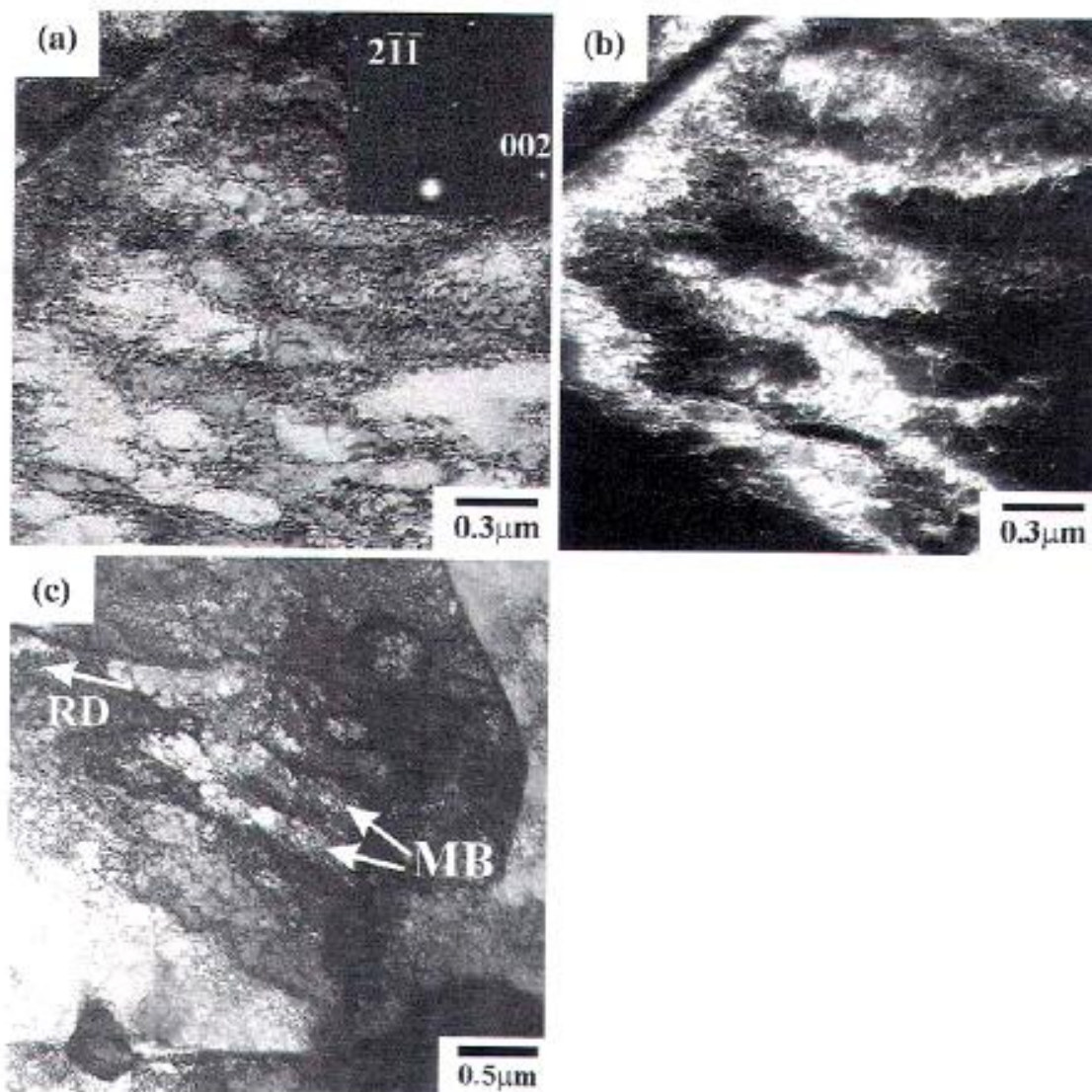


Figura 3.36 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão do aço DP com 20% de pré-deformação. (a) e (b) formação de células e (c) formação de microbandas (MB)⁽⁷⁷⁾. RD: Direção de laminação.

3.4.5. Cinética de envelhecimento de aços *Dual Phase*

WATERSCHOOT *et al.*⁽⁶⁶⁾ estudaram a cinética de envelhecimento de um aço *Dual Phase* com 0,08% de carbono, 1,50% de manganês, 0,13% de silício, 0,36% de cromo e 0,21% de molibdênio. O aço foi reaquecido a 1250°C por 1 h, laminado a quente até a espessura de 3,2 mm, resfriado em água e bobinado a 650°C. Após decapagem, as chapas obtidas na laminação a quente foram laminadas a frio, 75% de redução em 18 passes. Três tratamentos térmicos foram usados para a obtenção da microestrutura *dual phase*:

(i) Recozimento a 780°C por 2 minutos em banho de sal, têmpera em água até a temperatura ambiente (1000°C/s). O material processado dessa maneira é representado pela sigla WQHM (*Water Quenched High Martensite*).

(ii) Recozimento a 740°C por 2 minutos e resfriamento rápido, a uma taxa de 40°C/s, até a temperatura ambiente em um simulador de recozimento. Este material é representado pela sigla FC: *Fast Cooled*.

(iii) Recozimento a 740°C por 5 minutos em banho de sal e têmpera em água até a temperatura ambiente. Este material é representado pela sigla WQLM (*Water Quenched Low Martensite*).

Os testes de tração foram realizados em uma máquina Instron com corpos-de-prova com 80 mm de base de medida retirados paralelamente à direção de laminação. Os corpos-de-prova para o estudo do envelhecimento sofreram uma pré-deformação de 0,5% e foram envelhecidos em um banho de óleo de silicone por vários tempos e temperaturas entre 50°C e 170°C. Após essa etapa, os corpos-de-prova foram novamente ensaiados em tração até a fratura, e as tensões foram calculadas usando a dimensão original do corpo-de-prova.

De acordo com a figura 3.37(a), o teor de carbono intersticial foi significativamente diferente para os três tratamentos, com as amostras WQLM tendo o maior teor e as amostras FC o menor, uma vez que a taxa de resfriamento foi mais lenta para essa

última condição. O maior teor de carbono das amostras WQLM, em relação às amostras WQHM, se deve ao resfriamento de uma temperatura de recozimento de 740°C, para a qual a solubilidade do carbono na ferrita está perto do seu valor máximo. A quantidade de carbono intersticial, obtida por medidas de atrito interno, pode ser creditada somente ao carbono que está em solução sólida na ferrita, uma vez que as medidas de atrito interno realizadas apenas na martensita não indicaram a presença de picos de Snoek, conforme mostrado na figura 3.37(b).

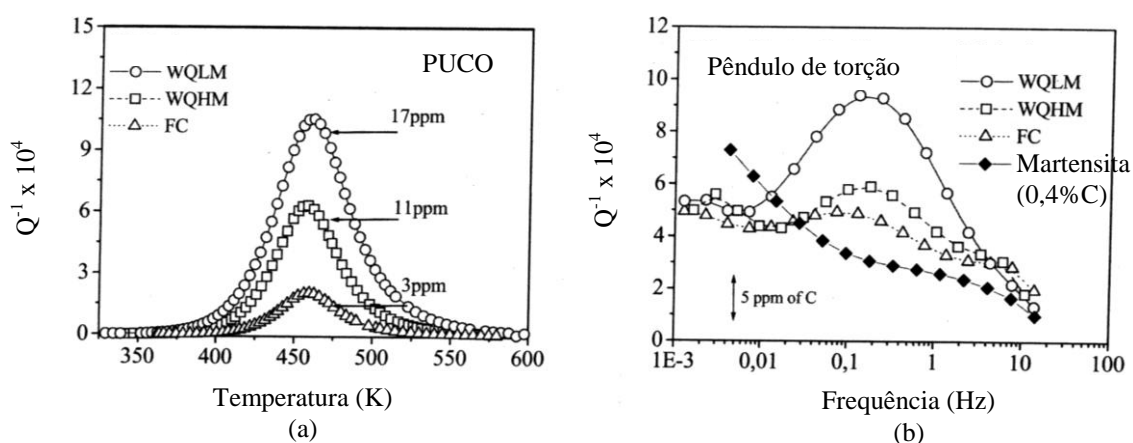


Figura 3.37 – Medidas de atrito interno para determinação da quantidade de C em solução sólida em amostras de aço DP. (a) determinadas por meio de PUCO – *Piezoelectric Ultrasonic Composite Oscillator* e (b) através de pêndulo de torção⁽⁶⁶⁾. Q^{-1} : índice de atrito interno.

Comportamento de envelhecimento a 50°C

O comportamento de envelhecimento a 50°C para as três diferentes microestruturas é apresentado na figura 3.38. Conforme se observa, um aumento inicial de limite de escoamento, para uma pré-deformação de 0,5% ($\Delta LE_{0,5}$), foi observado para todas as amostras, mesmo para tempos de envelhecimento muito curtos. Esse aumento no limite de escoamento é proporcional à quantidade de carbono em solução sólida na ferrita, ver figura 3.37(a). O limite de escoamento aumentou com o tempo de envelhecimento até o patamar de saturação de 30 MPa. O menor período de tempo para se notar aumento de limite de escoamento foi observado para a microestrutura WQLM (3 min) e o maior foi observado para a microestrutura FC (50 min). O patamar de 30 MPa foi alcançado para essas microestruturas após 20 minutos e 1000 minutos, respectivamente. O tempo para se observar aumento de limite de escoamento está relacionado ao teor de carbono em

solução sólida na ferrita, estando o menor tempo associado ao maior teor de carbono em solução sólida. Um segundo estágio de envelhecimento foi observado para as microestruturas WQLM e WQHM após tempos prolongados de envelhecimento, o que resultou em valores de $\Delta LE_{0,5}$ de 60 MPa e 45 MPa, respectivamente.

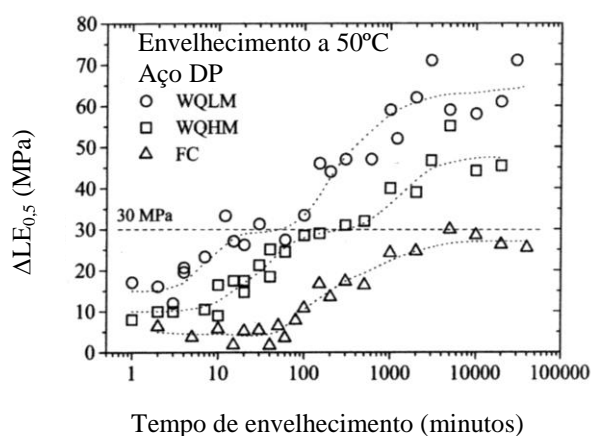


Figura 3.38 – Aumento do limite de escoamento devido ao envelhecimento a 50°C para as amostras FC, WQHM e WQLM⁽⁶⁶⁾.

De acordo com WATERSCHOOT *et al.*⁽⁶⁶⁾, os valores de $\Delta LE_{0,5}$ observados inicialmente ($t \approx 1$ minuto) devem-se ao efeito Snoek-Shoek (saltos dos intersticiais próximos às deslocações para sítios intersticiais favoravelmente orientados em relação ao campo de tensão destas), e a diminuição do tempo para se observar aumento de limite de escoamento com o aumento da temperatura ocorre porque a frequência de salto dos átomos de carbono aumenta com a elevação da temperatura. O fato das amostras WQLM terem apresentado o menor tempo para se observar aumento de limite de escoamento deve-se à maior quantidade de carbono em solução sólida por unidade de volume dentro dos grãos de ferrita, o que implica em um número maior de átomos que se reordenam e migram para as deslocações. Dessa forma, os campos de tensões das deslocações formadas na ferrita são saturados por carbono mais rapidamente. O patamar de saturação de 30 MPa indica a completa formação da atmosfera de Cottrell. Valores semelhantes foram observados por SNICK *et al.*⁽³¹⁾, ELSÉN e HOUGARDY⁽⁴⁴⁾ e DE, VANDEPUTTE e De COOMAN^(52, 54) para o primeiro estágio de envelhecimento de aços EBC e UBC. Para as amostras WQHM também foi observado um patamar entre 100 minutos e 500 minutos de envelhecimento, figura 3.38. Após esse tempo inicia-se um aumento adicional no endurecimento. Segundo WATERSCHOOT *et al.*⁽⁶⁶⁾, esse

efeito está relacionado ao início da precipitação ou formação de *clusters* na ferrita. A presença de precipitados aumenta a tensão necessária para iniciar a movimentação das deslocações, assim como a tensão requerida para continuar a deformação plástica após iniciada a movimentação das deslocações. Ainda de acordo com esses autores, a quantidade de carbono em solução sólida intersticial na ferrita aparentemente governa os primeiros estágios do envelhecimento para os aços *Dual Phase*.

Comportamento de envelhecimento a 100°C

Na figura 3.39 são apresentados os resultados de envelhecimento a 100°C para os três casos avaliados por WATERSCHOOT *et al.*⁽⁶⁶⁾. Para tempos prolongados, um terceiro estágio de aumento no limite de escoamento foi observado para as amostras WQLM e WQHM.

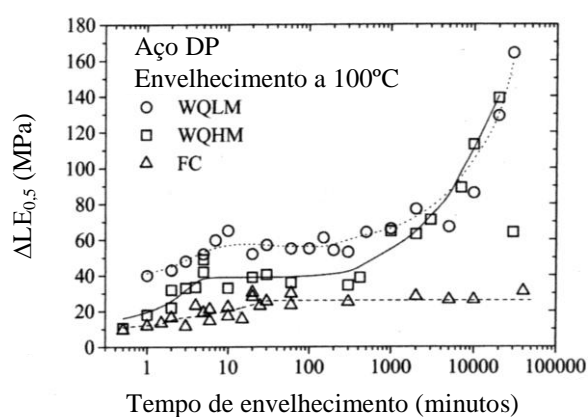
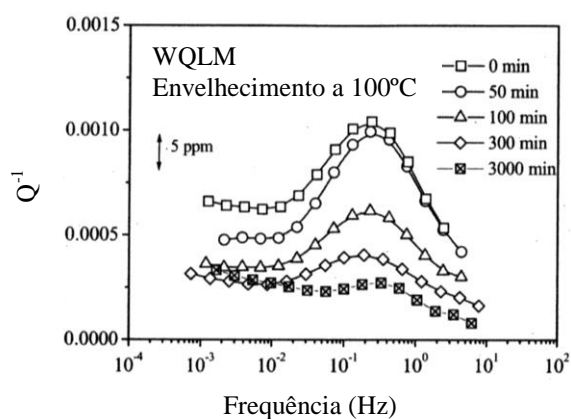


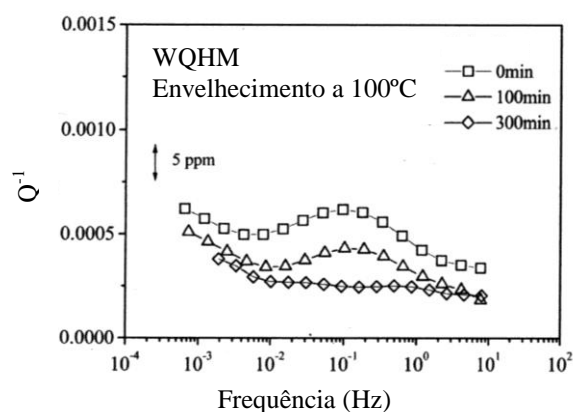
Figura 3.39 – Aumento do limite de escoamento devido ao envelhecimento a 100°C para as amostras FC, WQHM e WQLM⁽⁶⁶⁾.

Medidas de atrito interno foram realizadas nas amostras WQHM e WQLM após envelhecimento a 100°C. O espectro de atrito interno para os picos de Snoek é apresentado nas figuras 3.40(a) e 3.40(b), respectivamente. Nota-se que a altura dos picos decresce com o aumento do limite de escoamento durante o segundo estágio de envelhecimento. Pode-se perceber que uma quantidade significativa de carbono ainda permanece em solução sólida quando o valor $\Delta LE_{0,5}$ atinge o patamar. Portanto, é provável que a presença de carbono em solução sólida tenha causado o aumento de resistência no segundo estágio. Observa-se, no entanto, que o pico de Snoek desaparece

completamente nas amostras WQLM e WQHM após tempos de envelhecimento de 3000 minutos e 300 minutos, respectivamente. Pode-se concluir, portanto, que no início do terceiro estágio já não havia carbono em solução sólida suficiente para provocar o aumento de resistência observado. Logo, há evidências de que o aumento de resistência que ocorreu após o segundo estágio tenha sido provocado por uma contribuição diferente da presença de carbono em solução sólida na ferrita.



(a)



(b)

Figura 3.40 – Resultados de atrito interno para as amostras WQLM, figura 3.40(a), e WQHM, figura 3.40(b), envelhecidas a 100°C por diferentes tempos. Pré-deformação: 0,5%⁽⁶⁶⁾.

Comportamento de envelhecimento a 170°C

Na figura 3.41 são mostrados os resultados do envelhecimento a 170°C para as amostras WQHM, WQLM e FC. Pode-se observar que o terceiro estágio de aumento do limite de

escoamento foi observado para todas as amostras. O aumento máximo de endurecimento (~ 160 MPa) é aproximadamente o mesmo para as amostras WQLM e FC, ambas contendo a mesma quantidade de martensita, tabela III.11. O aumento máximo de $\Delta LE_{0,5}$ (250 MPa) é alcançado nas amostras WQHM, com a maior quantidade de martensita.

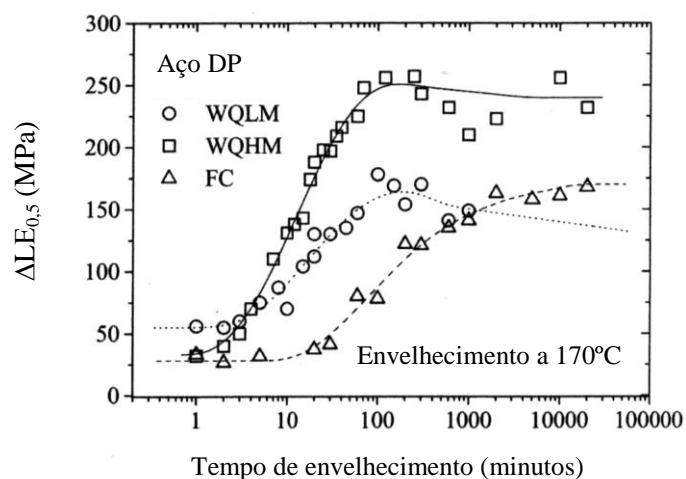


Figura 3.41 – Aumento do limite de escoamento devido ao envelhecimento a 170°C para as amostras FC, WQHM e WQLM. Pré-deformação: $0,5\%$ ⁽⁶⁶⁾.

Tabela III.11 – Características microestruturais das amostras de aço DP avaliadas por WATERSCHOOT *et al.* ⁽⁶⁶⁾.

Aço DP	Martensita (%)	Ferrita (%)	Tamanho de grão ferrítico (μm)	C em solução sólida na ferrita (ppm)	Teor de C na martensita (% em peso)
WQHM	25	75	3,3	$11/0,75 = 15$	0,29
FC	12	88	3,5	$3/0,88 = 3$	0,59
WQLM	11	89	3,7	$17/0,89 = 19$	0,65

De acordo com WATERSCHOOT *et al.* ⁽⁶⁶⁾, o terceiro estágio de aumento de resistência está relacionado ao revenimento da martensita. Os resultados de envelhecimento obtidos por esses autores indicam que as deslocamentos que estavam na ferrita foram todas bloqueadas pelo carbono que estava em solução sólida nessa fase antes do início do revenimento da martensita.

A transformação da austenita em martensita resulta em um aumento de volume de 3,6% a 3,8%, dependendo do teor de carbono da austenita⁽⁶⁶⁾. Esse aumento de volume provoca um aumento da densidade de deslocações na ferrita, em função da deformação provocada na rede, e também das tensões residuais nessa fase vizinha à martensita. Essas tensões são adicionadas à tensão externa aplicada, proporcionando aos aços *Dual Phase* baixos valores de limite de escoamento e de razão elástica⁽⁷⁵⁾. Durante o revenimento da martensita na faixa de temperatura entre 100°C e 200°C, estágio de precipitação dos carbonetos de transição, ocorre uma importante redução de volume na martensita, da ordem de 0,5% para uma martensita com 1,13% de C⁽⁶⁹⁾. Essa diminuição de volume provoca uma redução significativa das tensões residuais na ferrita. Esse efeito é, possivelmente, o responsável pelo acentuado aumento de limite de escoamento que ocorre durante o terceiro estágio de envelhecimento de aços *Dual Phase*.

A relação observada entre a quantidade de martensita e o valor máximo de $\Delta LE_{0,5}$ pode agora ser explicada. Uma maior quantidade de martensita provoca um maior aumento das tensões residuais durante a transformação austenita/martensita, devido ao maior aumento de volume, o qual é levemente dependente do teor de carbono da martensita. Isso, conseqüentemente, também provoca uma maior redução de volume durante o revenimento, o que reduz significativamente as tensões residuais na ferrita, aumentando, dessa forma, o limite de escoamento⁽⁷⁸⁾.

O maior tempo para o início do terceiro estágio observado para as amostras FC se deve, possivelmente, ao resfriamento mais lento durante a transformação martensítica, o que possibilitou, para temperaturas mais elevadas (entre M_s e a temperatura ambiente), a segregação de carbono para os defeitos da rede e para os *clusters* dentro da matriz martensítica (primeiro estágio do revenimento⁽⁶⁸⁾). De acordo com CHENG *et al.*⁽⁶⁹⁾, esses efeitos provocam um atraso no início da redução de volume da martensita.

Os diferentes fenômenos observados por WATERSCHOOT *et al.*⁽⁶⁶⁾ durante o envelhecimento dos aços *Dual Phase* estão esquematicamente apresentados na figura 3.42, na qual os dados dos materiais investigados são plotados usando o parâmetro de HOLLOMON-JAFFE⁽⁷⁹⁾, que combina temperatura e tempo, $T(\log t + 14)$, para obter a curva de envelhecimento.

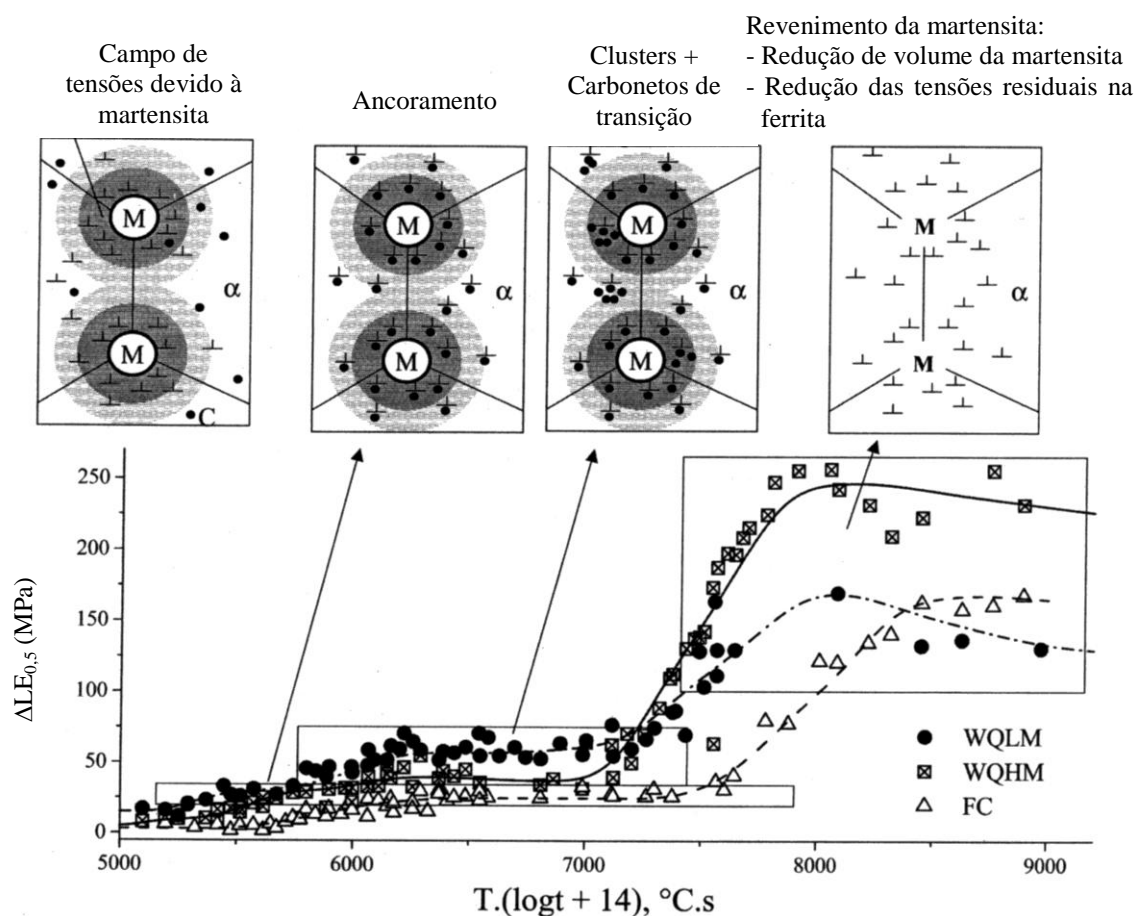


Figura 3.42 – Ilustração esquemática dos processos envolvidos no envelhecimento de aços DP em função do parâmetro de Hollomon-Jaffe (T : temperatura em K; t : tempo em segundos)⁽⁶⁶⁾.

De acordo com essa figura, o processo de envelhecimento de aços *Dual Phase* pode ser dividido em três principais estágios:

(I) Estágio de ancoramento: ancoramento das deslocações na matriz ferrítica pelos átomos de carbono em solução sólida, resultando em um aumento de $\Delta LE_{0,5}$ de aproximadamente 30 MPa.

(II) Estágio de precipitação: os átomos de carbono em excesso na matriz ferrítica formam *clusters* ou carbonetos de transição, como o carboneto ϵ , nas linhas de deslocação. O aumento de $\Delta LE_{0,5}$ depende principalmente da quantidade de carbono em

solução sólida. No caso do aço investigado, o aumento máximo no final do segundo estágio foi de 60 MPa, obtido para as amostras WQLM.

(III) Estágio de revenimento da martensita: nesse estágio há uma redução do volume da martensita devido à formação de carbonetos de transição. As tensões internas, introduzidas na ferrita devido à transformação martensítica, são reduzidas, levando a um alto valor de $\Delta LE_{0,5}$. Foram observados, após o término desse estágio, aumentos entre 160 MPa e 250 MPa.

A análise da cinética de envelhecimento, para o primeiro e terceiro estágios, obtida a partir dos resultados apresentados nas figuras 3.38 e 3.41 empregando-se a equação de Harper, pode ser observada na figura 3.43. O segundo estágio de envelhecimento não foi tratado no trabalho de WATERSHOOT *et al.*⁽⁶⁶⁾.

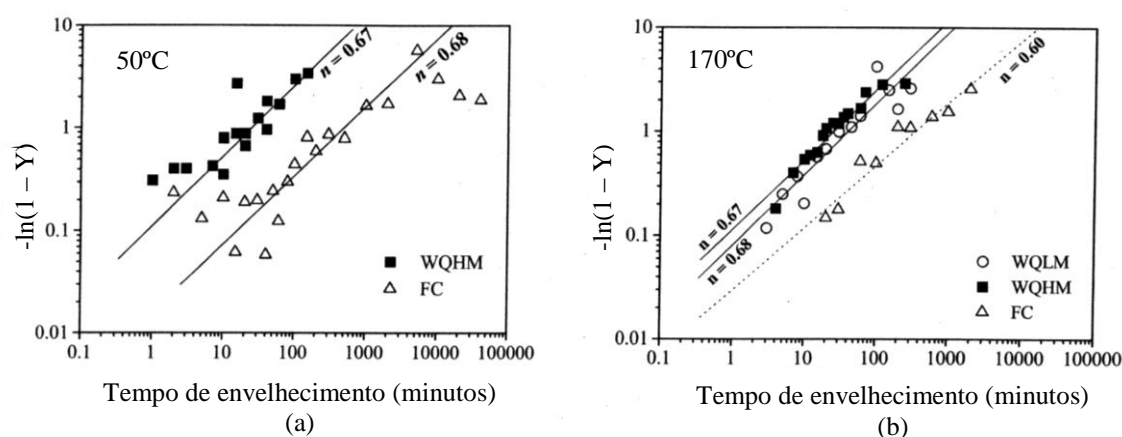


Figura 3.43 – Cinética de envelhecimento para as temperaturas de 50°C, figura 3.43(a), e 170°C, figura 3.43(b)⁽⁶⁶⁾.

Conforme se observa, o primeiro estágio de envelhecimento nas amostras WQHM e FC apresenta um expoente do tempo de 0,67 e 0,68, respectivamente, o que é um indicativo do processo de formação de atmosferas de Cottrell, durante o qual uma lei cinética com $t^{(2/3=0,67)}$ era esperada.

Para o terceiro estágio observam-se valores de expoente do tempo iguais a 0,67 e 0,68 para as amostras WQHM e WQLM, respectivamente, e 0,60 para a amostra FC. De acordo com WATERSHOOT *et al.*⁽⁶⁶⁾ e conforme foi discutido anteriormente, era

esperado que este estágio fosse controlado pelo revenimento da martensita, especificamente pela formação do carboneto ϵ , cujo expoente do tempo é igual a 0,5^(58,80). A razão para essa discrepância não foi explicada por WATERSCHOOT *et al.*⁽⁶⁶⁾.

Em trabalho realizado por PANDA, GANGULY e MISRA⁽⁸¹⁾ foi encontrada, para um aço *Dual Phase* com 0,08% de carbono, 1,21% de manganês, 1,0% de silício, 0,020% de fósforo, 0,42% de cromo, 0,41% de molibdênio e 0,005% de nitrogênio, para uma faixa de temperatura de envelhecimento compreendida entre 170°C e 230°C, uma energia de ativação de 115,48 kJ/mol, figura 3.44, valor que foi atribuído à precipitação de carbonetos na martensita, e que é coerente com a energia de ativação obtida por CHENG *et al.*⁽⁶⁹⁾ para o segundo estágio de revenimento da martensita, ver seção 3.4.1.

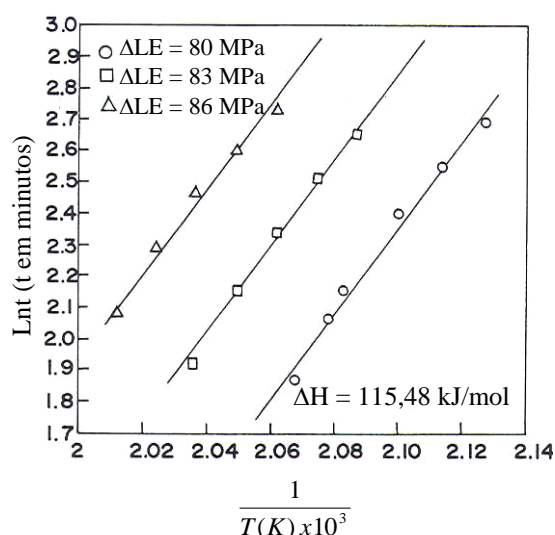


Figura 3.44 – Cinética de envelhecimento de um aço DP⁽⁸¹⁾.

A cinética de envelhecimento de um aço *Dual Phase* contendo vanádio foi avaliada por HIMMEL, GOODMAN e HAWORTH⁽⁸²⁾ para duas faixas de temperatura, 50°C – 100°C e 150°C – 200°C. O aço utilizado foi fornecido na espessura de 1,9 mm com composição química mostrada na tabela III.12. A microestrutura do material, obtida através de recozimento intercrítico, era constituída por 15% de martensita e matriz ferrítica com diâmetro de grão de 4,5 μm . As propriedades mecânicas do material são apresentadas na tabela III.13.

Tabela III.12 - Composição química do aço utilizado por HIMMEL, GOODMAN e HAWORTH⁽⁸²⁾ - (% p/p).

C	Mn	Si	P	S	Al	V	Mo	Cr	N
0,10	1,42	0,58	0,014	0,005	0,025	0,06	0,01	0,04	0,008

Tabela III.13 – Propriedades mecânicas do aço utilizado por HIMMEL, GOODMAN e HAWORTH⁽⁸²⁾. Taxa de deformação: 10^{-4} s^{-1} .

LE _{0,2%} (MPa)	LR (MPa)	AL _u (%)	AL _T (%)
386	625	23,2	29,5

As energias de ativação para o envelhecimento nas duas faixas de temperaturas foram obtidas a partir dos tempos requeridos para o início do patamar de escoamento ou para um determinado valor da extensão do patamar de escoamento. A energia de ativação obtida para o envelhecimento em baixa temperatura foi de $80 \pm 8 \text{ kJ/mol}$, semelhante à de difusão de carbono na ferrita. Para o envelhecimento em altas temperaturas encontrou-se um valor de energia de ativação de 125 kJ/mol . Esses valores estão de acordo com os valores esperados para a formação de atmosferas de Cottrell, $75,2 - 92 \text{ kJ/mol}$ ^(35, 53) e para a precipitação do carboneto ϵ , $111 - 126 \text{ kJ/mol}$ ⁽⁶⁹⁾.

DAVIES⁽⁸³⁾ também investigou a cinética de envelhecimento para um aço *Dual Phase* de composição similar àquela utilizada por HIMMEL, GOODMAN e HAWORTH⁽⁸²⁾, ver tabela III.12, e obteve uma energia de ativação de aproximadamente 138 kJ/mol após envelhecimento a temperaturas entre 130°C e 200°C .

Em trabalho realizado por SHERMAN, ELDIS e COHEN⁽⁷⁰⁾ foi estudado o envelhecimento de martensitas formadas em ligas ferro-níquel-carbono na faixa de temperatura entre -90°C e 350°C . Para temperaturas de envelhecimento superiores a 100°C , os autores encontraram valores de energia de ativação entre 100 kJ/mol e 146 kJ/mol . Segundo esses autores, o aumento da energia de ativação para essa faixa de temperatura se deve à ocorrência de dois processos, os quais podem se sobrepor: (i) crescimento e coalescimento de *clusters* (100 kJ/mol) e (ii) formação de carboneto ϵ (146 kJ/mol). Esse último valor pode ser associado à saída de átomos de ferro, ao

longo das deslocações, das regiões de *clusters*, o que permitiria uma acomodação da rede local em uma estrutura hexagonal compacta ou ortorrômbica. Segundo COHEN⁽⁸⁴⁾, o valor da energia de ativação para a difusão dos átomos de ferro ao longo das deslocações é de 134 kJ/mol. De acordo com SHERMAN, ELDIS e COHEN⁽⁷⁰⁾, a formação dos carbonetos ϵ ocorre a partir dos *clusters* que alcançaram um certo tamanho crítico. A etapa final da sequência de precipitação de carbonetos, observada no trabalho de SHERMAN, ELDIS e COHEN⁽⁷⁰⁾, é a formação de cementita, a qual nucleia e cresce de maneira independente e também às expensas do carboneto ϵ , que se dissolve em maiores temperaturas de revenimento. Também foi encontrada para a faixa de temperatura onde a cementita está sendo formada uma energia de ativação de 146 kJ/mol. Isso sugere que a formação desse precipitado na martensita, assim como a do carboneto ϵ , é controlada pelo mesmo mecanismo, ou seja, difusão do ferro e de outros átomos substitucionais ao longo das deslocações para fora das partículas de carboneto em crescimento. Durante os estágios iniciais da precipitação da cementita, ainda é possível a formação do carboneto ϵ , fazendo com que ocorra a sobreposição das duas reações de precipitação.

TALONEN *et al.*⁽⁸⁵⁾ avaliaram a cinética de envelhecimento na martensita induzida por deformação de aço inoxidável austenítico AISI 301. O aço foi submetido à pré-deformações de 5%, 15% e 25% e os tratamentos de envelhecimento foram realizados na faixa de temperatura entre 80°C e 200°C. Os efeitos do envelhecimento, associados à presença de martensita induzida por deformação, foram relacionados ao revenimento desse constituinte. As energias de ativação obtidas para as amostras do aço AISI 301 com 5% e 15% de pré-deformação foram iguais a 130 ± 3 kJ/mol e 134 ± 4 kJ/mol, respectivamente. Para as amostras com 25% de pré-deformação a energia de ativação foi de 113 ± 4 kJ/mol.

A cinética de envelhecimento de um aço *Dual Phase* com 0,07% de carbono, 1,59% de manganês, 0,03% de silício e 0,06% de alumínio foi estudada por BYUN *et al.*⁽⁸⁶⁾. As amostras para o estudo do envelhecimento foram obtidas de material que foi recozido a 720°C durante 2 minutos e resfriado a uma taxa de 400°C/s. Após 2% de pré-deformação as amostras foram submetidas a tratamentos de envelhecimento em

temperaturas entre 60°C e 230°C. Os autores observaram dois estágios de envelhecimento. O primeiro ocorreu para temperaturas abaixo de 150°C, com um aumento máximo de limite de escoamento de 35 MPa e uma energia de ativação de 71,06 kJ/mol. O segundo estágio ocorreu entre 170°C e 230°C, com um aumento de limite de escoamento da ordem de 70 MPa e com uma energia de ativação de 117,04 kJ/mol.

Resumindo, os resultados apresentados na literatura sobre o envelhecimento dos aços *Dual Phase*, discutidos na seção 3.4, sugerem que, nas condições de tempo e temperatura consideradas, o aumento de resistência está associado a um ou mais dos quatro processos: (i) reordenamento de Snoek-Shoek, (ii) formação de atmosferas de Cottrell, (iii) formação de *clusters* ou carbonetos de transição na ferrita e (iv) revenimento da martensita, controlado pela segregação do carbono para as deslocações e/ou pela formação dos carbonetos ϵ/η .

No entanto, do ponto de vista acadêmico, ainda existem controvérsias e dúvidas em relação à identificação dos estágios em termos de m e ΔH , principalmente nas condições para as quais os efeitos associados ao revenimento da martensita desempenham um papel predominante no aumento de resistência durante a cura da pintura. Além disso, a cinética de envelhecimento para aços revenidos antes do envelhecimento, como é o caso dos aços *Dual Phase* produzidos pela Usiminas, ainda não foi estudada.

CAPÍTULO 4: METODOLOGIA

4.1. Materiais

Foram estudados dois aços *Dual Phase* da classe de 250/450 MPa de resistência mecânica produzidos em escala piloto, cujas composições químicas, diferenciadas pela adição de cromo, são apresentadas na tabela IV.1. Os aços, provenientes de estudo de P&D da Usiminas⁽⁸⁷⁾, foram fundidos e lingotados em forno de fusão a vácuo ($9,5 \times 10^{-2}$ a $1,9 \times 10^{-1}$ mbar). Esses aços foram escolhidos com base em resultados de estudo anterior⁽²⁰⁾, no qual se destacaram devido à menor variação de propriedades mecânicas com a temperatura de encharque, ao menor custo em relação às outras composições avaliadas e aos baixos valores de razão elástica obtidos, em especial a composição com adição de cromo (< 0,5).

Tabela IV.1 – Composição química dos aços (% p/p).

Aço	C	Mn	Si	P	S	Al	Cr	N
CMn	0,063	1,57	< 0,02	0,020	0,0026	0,013	< 0,02	0,0021
CMnCr	0,062	1,56	< 0,02	0,020	0,0027	0,018	0,36	0,0017

4.2. Processamento dos aços em escala piloto

Os lingotes, inicialmente com a espessura de 130 mm e aproximadamente 58 kg, foram aquecidos a 1250°C por 3 h e laminados até placas de 35 mm de espessura, sendo resfriados ao ar. As placas obtidas foram cortadas em três partes iguais e novamente aquecidas a 1250°C por 1 h. Foram então laminadas a quente até a espessura de 7,0 mm (80% de redução). Foram dados seis passes de laminação e a temperatura de acabamento manteve-se entre 850°C e 900°C. Deve-se ressaltar que os valores de tempo, temperatura e percentagem de redução empregados nessa etapa correspondem aos valores típicos praticados na linha industrial da Usiminas para o tipo de aço em questão. Para a simulação do bobinamento, cada uma dessas partes foi resfriada ao ar

até a temperatura visada (650°C), e em seguida colocada em um forno, previamente aquecido na mesma temperatura, onde permaneceu durante 1 h. Após esse período, o forno foi desligado e o material foi resfriado lentamente até a temperatura ambiente.

A seguir, a espessura do material foi reduzida, por usinagem, para 3,0 mm de modo a obter-se, na laminação a frio, espessura igual a 0,7 mm (~ 77% de redução). Das chapas assim produzidas, foram preparadas amostras, retiradas paralelamente à direção de laminação, com as dimensões 150 x 50 x 0,7 mm para serem utilizadas na simulação do ciclo de recozimento contínuo, que foi realizada no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas em um simulador termomecânico *Gleeble* modelo 3500. O ciclo utilizado, figura 4.1, consistiu de seis etapas: aquecimento até a temperatura de 780°C com perfil de aquecimento tal que a temperatura variou com o tempo da mesma forma que na linha industrial, encharque por 42 s, resfriamento lento com taxa de 6°C/s até temperatura de 675°C, resfriamento rápido a uma taxa de 40°C/s até a temperatura de 260°C, superenvelhecimento por 240 s nessa temperatura e resfriamento final conduzido a uma taxa de 5°C/s até a temperatura de 165°C. A partir dessa temperatura, as amostras foram resfriadas com água até a temperatura ambiente. Os valores de tempo e taxa de resfriamento foram escolhidos levando-se em consideração o comprimento dos vários fornos que fazem parte da Linha de Recozimento Contínuo da Usiminas e a velocidade de processamento de 160 m/min, que corresponde ao valor adotado industrialmente para processar bobinas com espessura de cerca de 0,7 mm.

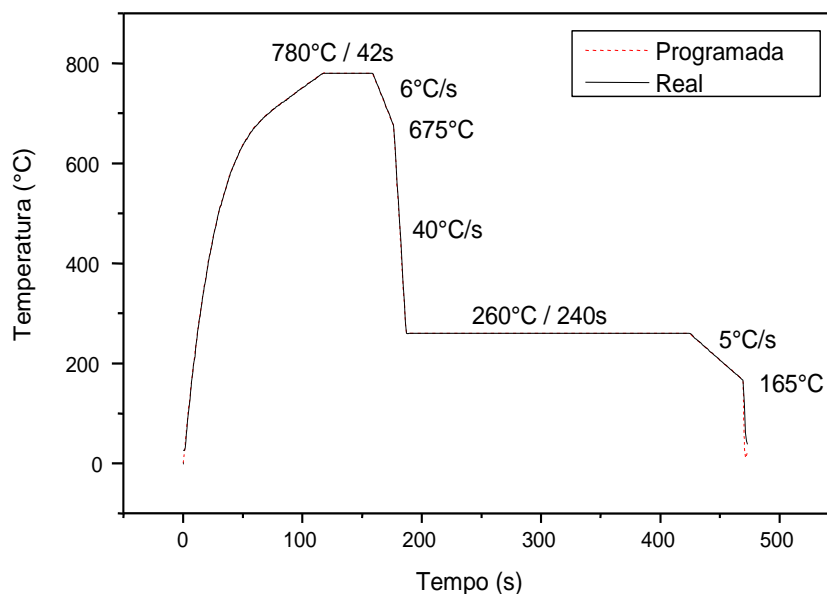


Figura 4.1 – Ciclo de recozimento contínuo utilizado em simulador *Gleeble*.

Após o término do ciclo de recozimento contínuo, cada amostra tratada na *Gleeble* deu origem a três corpos-de-prova de ensaio de tração, conforme ilustrado na figura 4.2. Não foi aplicado passe de encruamento após a simulação do recozimento.

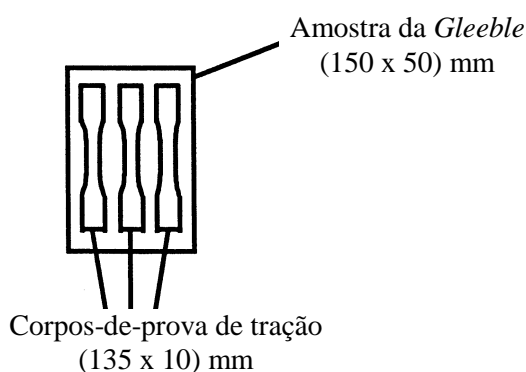


Figura 4.2 - Ilustração esquemática representando a retirada de corpos-de-prova de tração de uma amostra processada na *Gleeble*, bem como suas respectivas dimensões.

Até o momento da confecção dos corpos-de-prova de tração e durante o período de espera para realização dos ensaios de caracterização mecânica e de envelhecimento, o material recozido foi mantido resfriado em temperatura inferior a -20°C para que não ocorresse o envelhecimento natural.

4.3. Caracterização estrutural dos aços

Amostras dos dois aços, atacadas com reativo nital 4%, foram observadas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram analisadas seções ao longo da espessura e paralelas à direção de laminação.

Para a caracterização dos constituintes formados, utilizou-se procedimento desenvolvido no Centro de Pesquisa da Usiminas empregando-se o sistema Axiovision⁽⁸⁸⁾. A análise quantitativa compreendeu três etapas. Em primeiro lugar, a fração de ferrita foi medida na amostra atacada com nital, que deixa esse constituinte branco, em contraste com todo o restante da microestrutura. Em seguida, o ataque com nital foi retirado e realizou-se um ataque com reativo de LePera, uma solução de metabissulfito de sódio e ácido pícrico em álcool. Na amostra atacada dessa forma foi possível medir a fração de MA (martensita/austenita retida), já que ele deixa brancas apenas as partículas desse microconstituente, tingindo o restante da microestrutura. Finalmente, a fração correspondente à soma de todos os outros constituintes (bainita e carbonetos não dissolvidos, B+C) foi calculada como o que faltou, considerando a soma dos valores medidos para a ferrita e o constituinte MA, para atingir 100%. Os campos para a análise foram tomados ao longo de toda a espessura, em pelo menos duas colunas de campos, consecutivas ou não.

O tamanho de grão ferrítico (TG) foi determinado de acordo com o procedimento SL-3900-Q-8PR0043 – Determinação de tamanho de grão em materiais bifásicos⁽⁸⁹⁾.

Realizou-se, também, a determinação da quantidade de austenita retida por meio de difração de raios-X. As análises foram realizadas em equipamento Rigaku com detector KeveX, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobalto, cujo comprimento de onda é de 1,7889 nm, tensão de 40 kV e corrente de 20 mA.

4.4. Análise dilatométrica

Com o objetivo de se investigar a influência da adição de cromo nas curvas de transformação da austenita durante o aquecimento e o resfriamento contínuo e de se determinar as temperaturas de formação de bainita e martensita, foram realizadas análises empregando-se um dilatômetro Bähr modelo DIL 805 A/D. Foram utilizadas amostras retiradas paralelamente à direção de laminação, de 10 mm de comprimento, 4 mm de largura e 0,7 mm de espessura. As amostras foram submetidas aos mesmos valores de taxa de aquecimento, temperatura e tempo de encharque e taxa de resfriamento lento, até a temperatura de 675°C, utilizados nos ciclos da *Gleeble*, reproduzindo-se, dessa forma, a condição real em que a austenita dos aços estudados foi resfriada. A partir da temperatura de têmpera, as amostras foram resfriadas com taxas entre 0,25°C/s e 100°C/s. Foi reproduzido, também, o ciclo completo realizado na *Gleeble*, visando detectar alguma variação dilatométrica durante o tratamento de superenvelhecimento, realizado a 260°C, que pudesse ser associada ao revenimento da martensita formada. Conforme comentado na seção 3.4.1, são esperadas, para faixas de temperaturas de revenimento entre 60°C e 120°C e entre 120°C e 200°C, respectivamente, reduções de volume associadas à redistribuição dos átomos de carbono e à precipitação de carbonetos de transição na martensita⁽⁶⁸⁾.

4.5. Ensaios mecânicos em tração

Os ensaios mecânicos em tração foram realizados em uma máquina Instron modelo 5882 equipada com extensômetro Instron de 25 mm de base de medida e pacotes de programas para aquisição e tratamento de dados (*Blue Hill*), segundo a norma ASTM A370/97⁽⁹⁰⁾, em corpos-de-prova “subsize”, cujas dimensões estão mostradas na figura 4.3 e na tabela IV.2. A dimensão E na figura 4.3 corresponde à espessura das amostras tratadas na *Gleeble*, cerca de 0,7 mm.

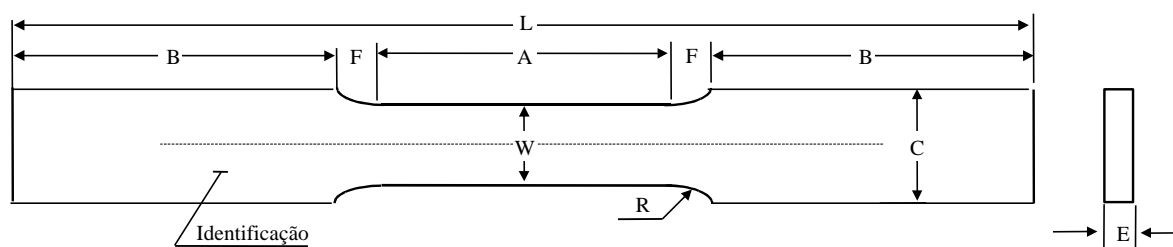


Figura 4.3 – Corpo-de-prova para o ensaio de tração.

Tabela IV.2 – Dimensões do corpo-de-prova para o ensaio de tração (mm).

A	B	C	F	L	R	W
32	47	10	4,5	135	6	6,25 ± 0,05

Antes da realização dos ensaios de tração, os corpos-de-prova foram submetidos a uma limpeza por imersão em solução de ácido clorídrico (500 mL de H₂O destilada + 500 mL de HCl concentrado) para remoção de óxidos. Após essa etapa, que durou em torno de 1 a 2 min, os corpos-de-prova foram lavados em água potável e neutralizados em solução alcalina (Parcocleaner 2%).

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 e a uma taxa de deformação média igual a 10^{-3}s^{-1} e também foram utilizados para a obtenção da variação do expoente de encruamento com a deformação verdadeira, de relevada importância para a classe de aço avaliada.

4.6. Envelhecimento após deformação

4.6.1. Efeito da pré-deformação

Foi determinada, para os aços CMn e CMnCr, a influência da pré-deformação em tração (ϵ_x), no intervalo entre 0,0% e 20,0%, nos índices *Bake Hardening* e *Work Hardening*. O tratamento térmico para determinação do índice *Bake Hardening* foi realizado a 170°C durante 20 min em um banho de óleo de silicone em uma câmara equipada com controlador de temperatura e bomba de agitação mecânica, modelo W26 marca

HAAKE. A capacidade do banho, de 20 L, aliada à agitação mecânica, proporcionou variações de temperatura menores que $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, conforme foi confirmado através do registro de temperatura do óleo por meio de um termopar. Encerrados os tratamentos em banho de óleo de silicone, os corpos-de-prova foram resfriados em água a 2°C . Após retirados do banho de resfriamento, os corpos-de-prova foram mantidos à temperatura ambiente por um período de pelo menos 40 min antes da realização dos ensaios 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 pelo menos três corpos-de-prova tratados de maneira idêntica.

4.6.2. Cinética de envelhecimento

Após definida a pré-deformação para a qual o índice *Bake Hardening* atingiu o seu valor máximo, ϵ_x' , foram realizados experimentos visando à caracterização do fenômeno de envelhecimento.

Os tratamentos térmicos de envelhecimento foram realizados em temperaturas entre 50°C e 185°C , para tempos variando entre 1 min (0,017 h) e 4915 min (81,917 h), tabela IV.3. Os corpos-de-prova foram tratados em um banho de óleo de silicone, conforme mencionado anteriormente. A escolha das faixas de tempo e temperatura baseou-se nos trabalhos encontrados na literatura sobre envelhecimento em aços *Dual Phase*^(66, 78, 81, 82, 83, 86) e nos valores praticados durante a etapa de cura da pintura das carrocerias de automóveis.

Tabela IV.3 – Valores de tempo e temperatura de envelhecimento utilizados.

Tempo (min)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1 - 3 -9 -25 -72 211 - 615 - 1800 - 4915	50 - 75 - 100 - 125 - 140 - 155 - 170 - 185

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 três corpos-de-prova tratados de maneira idêntica. Para os casos em que não foi observado limite de escoamento definido após o tratamento de envelhecimento, particularmente para a temperatura de 50°C e tempos de 1 min e 3 min, foi utilizado, para a obtenção do valor *Bake Hardening*, o limite de escoamento a 0,2% de deformação plástica.

O cálculo da fração envelhecida, Y , em termos da variação do valor BH foi feito por meio da relação:

$$Y = \frac{BH_{\varepsilon_x', t}}{BH_{\varepsilon_x', \max}} \quad (4.1)$$

na qual $BH_{\varepsilon_x', t}$ é o valor BH para uma pré-deformação em tração de ε_x' (%) após um tempo t de envelhecimento a uma dada temperatura e $BH_{\varepsilon_x', \max}$ é o valor máximo atingido pelo parâmetro $BH_{\varepsilon_x'}$, nessa mesma temperatura.

4.6.3. Susceptibilidade ao envelhecimento natural

A susceptibilidade ao envelhecimento natural foi avaliada mediante a determinação do índice de envelhecimento (AI) e do parâmetro YP-EL (*Yield Point Elongation*), após o tratamento de recozimento, e também pela medida da deformação de Lüders (e_L) após envelhecimento à temperatura ambiente. Os corpos-de-prova utilizados para a determinação do parâmetro e_L foram avaliados durante um período de 6 meses, em intervalos de 15 dias. O objetivo, nesse caso, foi obter uma associação entre os parâmetros AI e e_L e YP-EL e e_L . Foram medidos, também, os valores de limite de escoamento, limite de resistência e alongamento total ao longo do período de envelhecimento natural.

Nessa etapa do estudo, foram utilizados corpos-de-prova provenientes de corridas diferentes⁽²⁰⁾ daquelas utilizadas nas demais etapas de caracterização, porém de composição química similar, ver tabelas IV.1 e IV.4, e processados de forma idêntica ao esquema apresentado na seção 4.2. Isso ocorreu em função da necessidade de se realizar

um número maior de tratamentos térmicos para caracterização da cinética de envelhecimento do que inicialmente estava previsto. Conforme se pode verificar, os aços apresentados na tabela IV.4 contêm praticamente as mesmas quantidades de carbono total e de cromo daqueles mostrados na tabela IV.1, assim como também não apresentam nitrogênio em solução sólida, preservando, dessa forma, as mesmas características de envelhecimento. Observam-se apenas pequenas diferenças nos teores de manganês, fósforo e alumínio, as quais podem resultar em maior endurecimento por solução sólida e por precipitação (AIN) nos aços mostrados na tabela IV.4.

Tabela IV.4 – Composição química dos aços utilizados na etapa de caracterização da susceptibilidade ao envelhecimento natural - (% p/p).

Aço	C	Mn	Si	P	S	Al	Cr	N
CMn	0,065	1,45	< 0,02	0,014	0,0033	0,021	< 0,02	0,0031
CMnCr	0,061	1,49	< 0,02	0,030	0,0029	0,030	0,34	0,0030

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Características microestruturais dos aços estudados

Os dois aços analisados, na condição de recozidos, apresentaram microestruturas semelhantes, com certo alinhamento do segundo constituinte, de forma paralela à direção de laminação, figura 5.1. Esse aspecto é consequência do bandeamento do material como laminado a quente e se deve, em grande parte, à migração de carbono para as regiões ricas em manganês, formadas nos espaços interdendríticos durante a solidificação do lingote⁽⁹¹⁾. Como o manganês diminui a atividade do carbono na austenita este se difunde para as regiões interdendríticas aumentando a fração do segundo constituinte formado no resfriamento após recozimento contínuo⁽²⁴⁾. Nota-se, também, uma distribuição refinada de grãos de ferrita, cujo tamanho de grão (TG), para cada aço, é apresentado na tabela V.1.

Tabela V.1 – Tamanho de grão ferrítico (TG) dos aços estudados.

Aço	TG (μm)
CMn	$7,5 \pm 0,3$
CMnCr	$7,8 \pm 0,5$

Observou-se, nos dois aços analisados, uma microestrutura complexa, constituída por ferrita (F), bainita + carbonetos não dissolvidos (B + C), figuras 5.2(c) e 5.2(d), e martensita/austenita retida (MA), figuras 5.2(e) e 5.2(f). As regiões constituídas por B + C e MA são indicadas pelas setas.

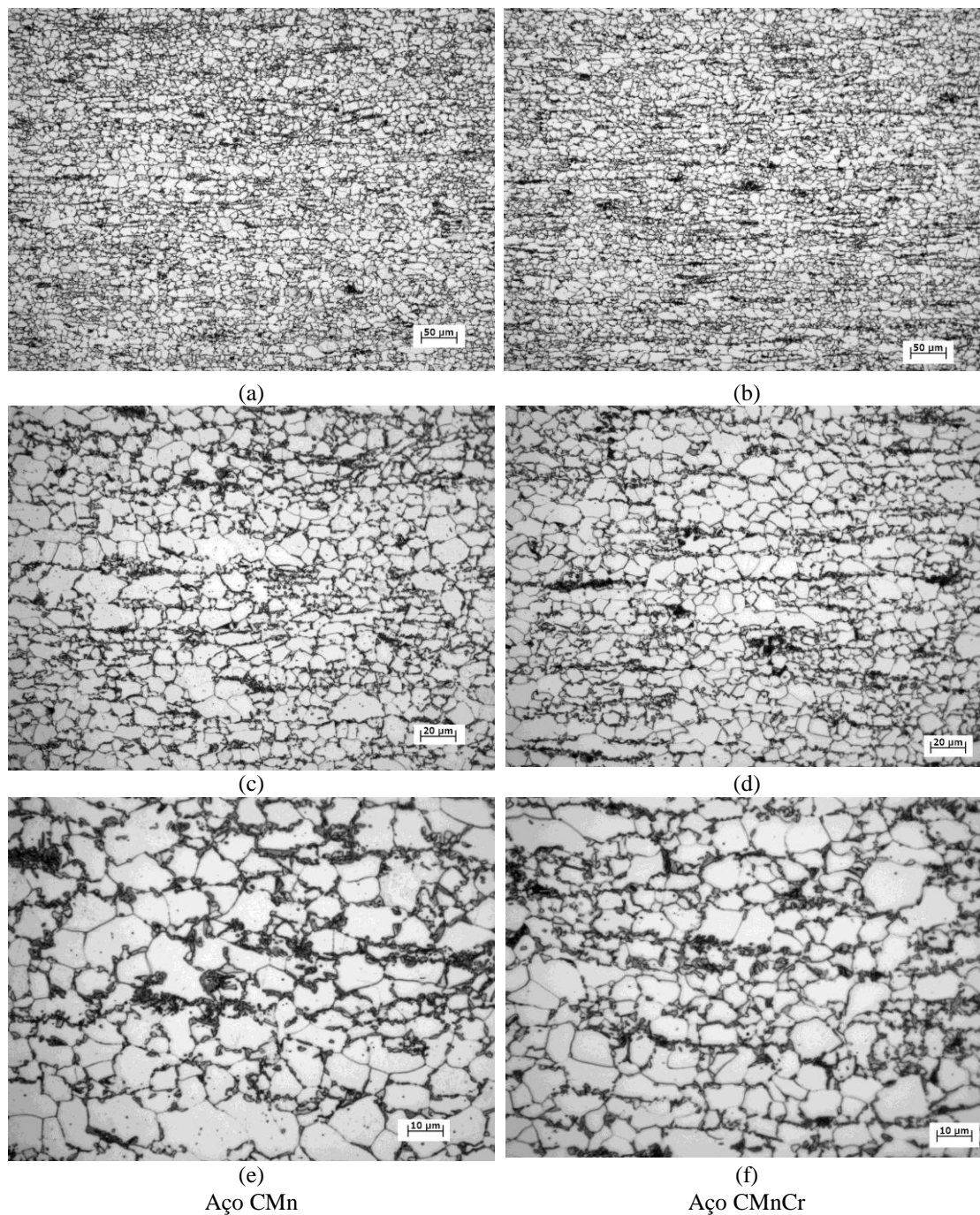


Figura 5.1 – Microestruturas dos aços CMn e CMnCr laminados a frio e recozidos examinadas com diferentes aumentos. Ataque: Nital 4%.

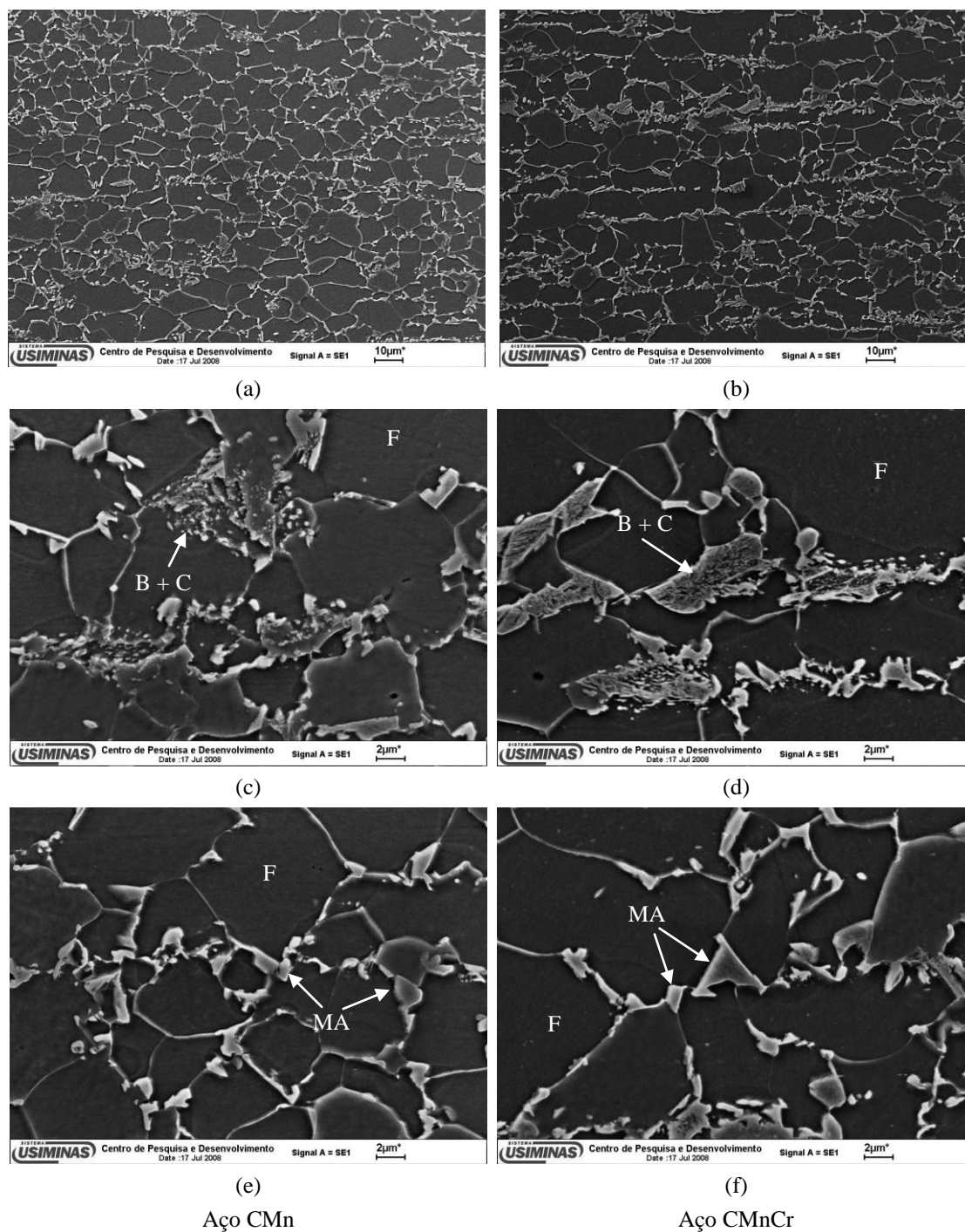


Figura 5.2 – Aspectos das microestruturas dos aços estudados. Microscopia eletrônica de varredura. Ataque: Nital 4%. F: ferrita; B + C: bainita + carbonetos não dissolvidos; MA: martensita/austenita retida.

5.1.1. Determinação da fração volumétrica de constituintes formados

Os resultados da caracterização quantitativa dos constituintes formados são apresentados na tabela V.2. Conforme se observa, a quantidade total de segundo constituinte se situou em torno de 20% para os dois aços estudados, o que está dentro do esperado para aços multifásicos da classe de 250/450 MPa de resistência mecânica, ver figura 3.3. Além disso, verifica-se que o segundo constituinte é predominantemente bainítico e que os dois aços apresentaram praticamente a mesma quantidade de martensita, indicando que a adição de 0,36% de cromo não alterou, de modo significativo, a temperabilidade desses materiais. Por último, deve-se ressaltar que a quantidade de austenita retida determinada por difração de raios-X ficou abaixo do limite de detecção da técnica utilizada (~ 2%).

Tabela V.2 – Resultados da análise quantitativa de constituintes (%).

Aço	Ferrita (%)	Segundo constituinte (%)	MA (%)	B + C (%)
CMn	82	18	3	15
CMnCr	81	19	5	14

Em relação ao erro nos valores constantes da tabela V.2, embora o procedimento utilizado para quantificação dos constituintes represente um avanço em relação ao método tradicional, no qual as frações de martensita e bainita eram medidas de forma manual, existem algumas fontes de imprecisão inerentes a ele que devem ser comentadas e levadas em consideração. Em primeiro lugar, após ataque com o reativo nital, nem sempre é possível desconsiderar toda a área de contornos de grão na determinação do segundo constituinte, o que pode resultar numa quantidade de segundo constituinte superior à que realmente está presente na microestrutura. Nem sempre é possível, também, obter um ataque com metabissulfato de sódio que deixe todo o constituinte MA com coloração clara e uniforme, ver figura 5.3. Em algumas situações, esse constituinte é tingido de marron ou cinza e não é reconhecido pelo programa, sendo computado como B + C. Além disso, diferenças na composição da martensita e/ou efeitos associados ao revenimento, por exemplo, também podem alterar a coloração desse constituinte e mascarar a sua quantificação. Portanto, deve-se ter em mente que os

resultados apresentados na tabela V.2, apesar de se constituírem em um valioso meio de comparação, não representam fielmente a distribuição dos constituintes presentes nas amostras avaliadas, principalmente com relação ao constituinte MA, que pode estar presente em quantidade superior.

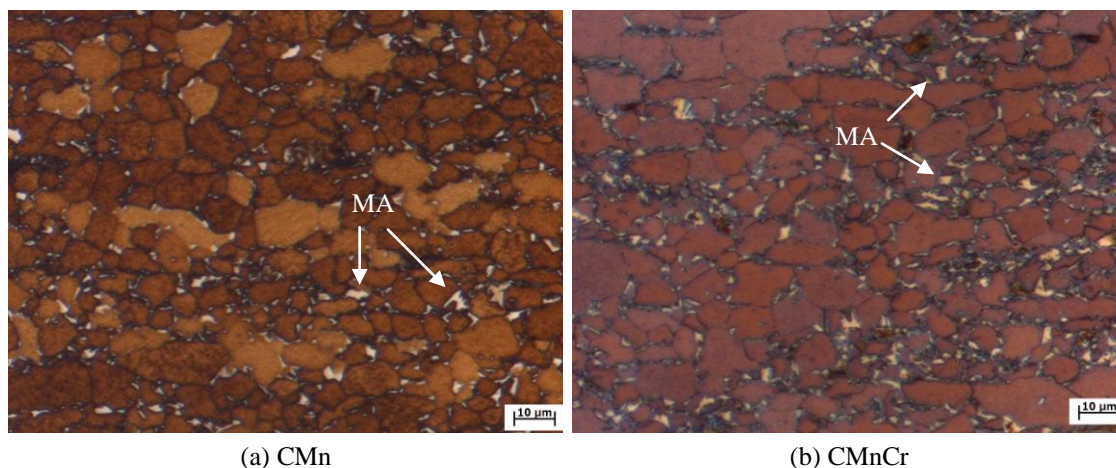


Figura 5.3 – Microestruturas dos aços CMn e CMnCr laminados a frio e recozidos. Ataque: LePera.

5.2. Resultados da análise dilatométrica

Na figura 5.4 observam-se as curvas de fração de austenita transformada durante o aquecimento, obtidas a partir dos dados de dilatométrica, para os aços CMn e CMnCr. Conforme se verifica, a adição de 0,36% de cromo não alterou, de maneira significativa, a cinética de transformação da austenita a partir de uma estrutura formada por ferrita e perlita durante o aquecimento. São apresentadas também nessa figura, para fins de comparação, as frações de austenita transformada durante o aquecimento calculadas utilizando-se o programa Thermo-Calc. Conforme se observa, também não há diferença significativa entre as curvas obtidas pelo Thermo-Calc para os aços CMn e CMnCr, porém as quantidades de austenita para uma determinada temperatura são superiores às determinadas por dilatométrica, o que se deve ao fato dos cálculos realizados com o Thermo-Calc considerarem a condição de equilíbrio.

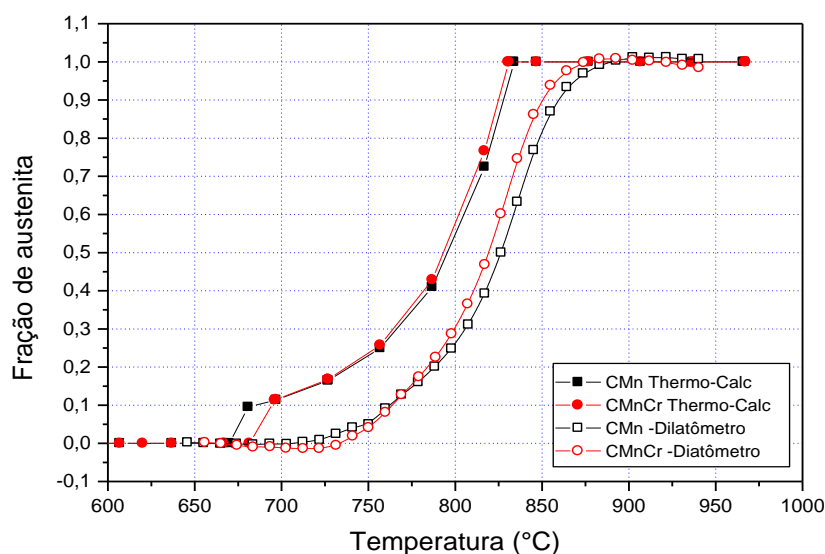


Figura 5.4 – Fração de austenita transformada durante o aquecimento dos aços CMn e CMnCr. Taxa de aquecimento no dilatômetro: 1°C/s.

Na figura 5.5 são mostradas curvas dilatométricas para diferentes taxas de resfriamento e também para o ciclo completo, obtidas conforme procedimento descrito na seção 4.4. Conforme se observa, apenas a transformação da austenita em ferrita durante o resfriamento lento, entre aproximadamente 715°C e 675°C, foi detectada por meio de inflexão da curva de resfriamento, não sendo possível, portanto, a determinação das temperaturas de transformação da bainita e da martensita e, conseqüentemente, a construção do diagrama CCT (Transformações sob Resfriamento Contínuo) para as taxas de resfriamento utilizadas (0,25°C/s a 100°C/s). Isso se deve, provavelmente, à pequena variação de volume associada à transformação bainítica e à baixa quantidade de austenita transformada em martensita. Pode-se observar também, na curva dilatométrica das amostras processadas de acordo com o ciclo completo, uma pequena redução de comprimento durante a etapa de superenvelhecimento, realizada a 260°C, a qual foi acompanhada por uma redução média de dureza da ordem de 10 HV (5 kgf), de 140 ± 3 HV para 129 ± 2 HV para o aço CMn e de 149 ± 1 HV para 141 ± 1 HV para o aço CMnCr. Detalhes dessa região são mostrados nas figuras 5.6 e 5.7, para o aço CMn, e 5.8 e 5.9 para o aço CMnCr. Com base no que foi discutido anteriormente e nos resultados que serão apresentados na seção 5.4.4.2, acredita-se que essa redução de comprimento esteja associada a uma redistribuição de átomos de carbono durante o primeiro estágio de revenimento da martensita formada.

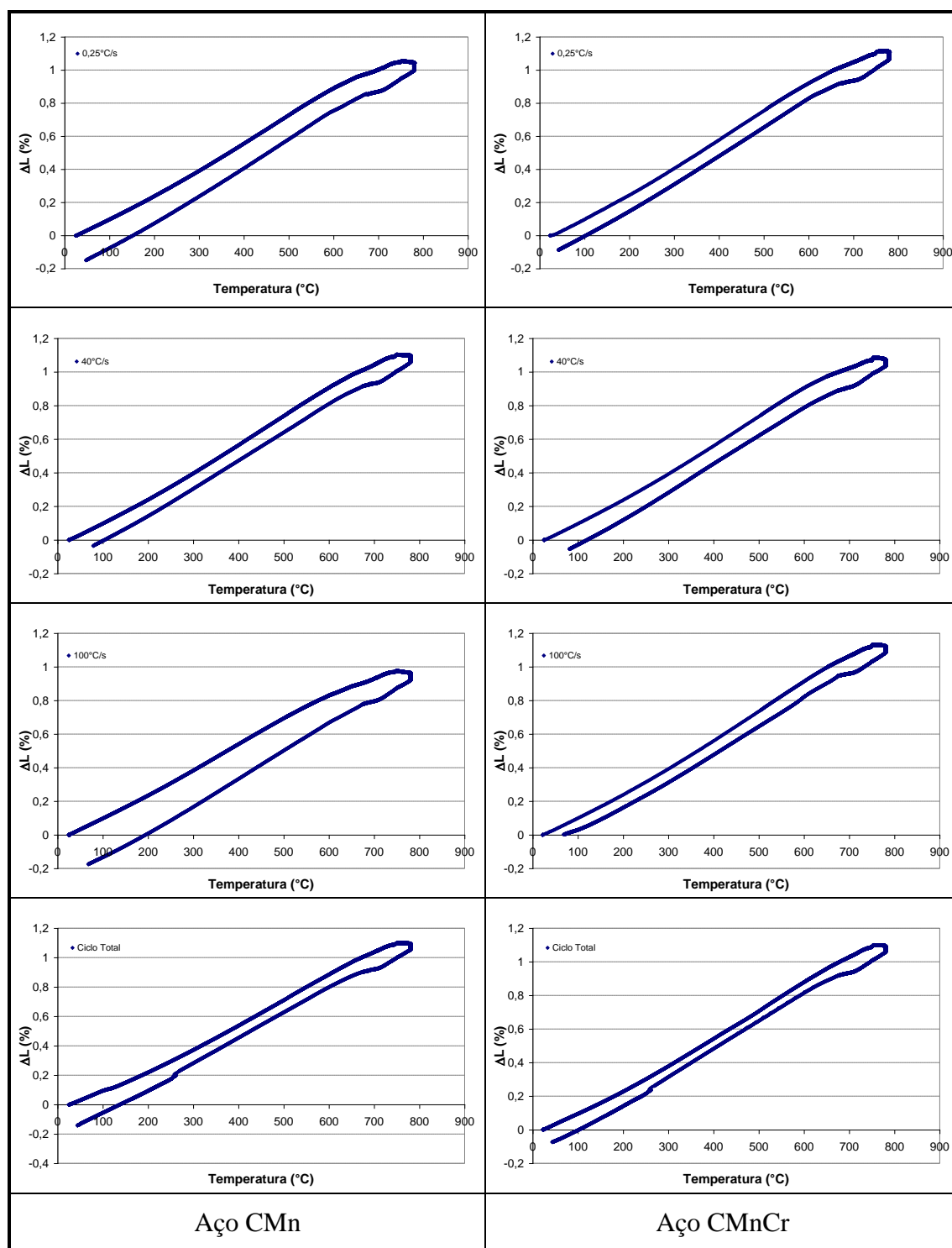


Figura 5.5 – Curvas dilatométricas dos aços estudados para as diferentes taxas de resfriamento utilizadas.

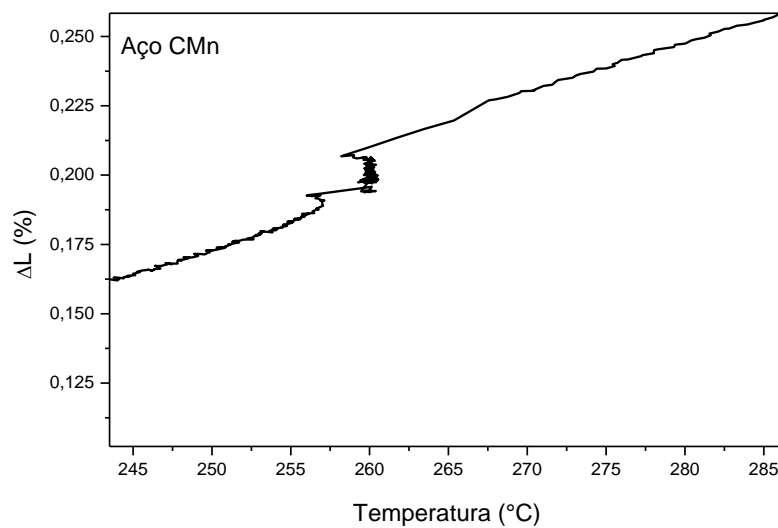


Figura 5.6 – Curva dilatométrica mostrando detalhe da região de tratamento isotérmico para corpo-de-prova de aço CMn.

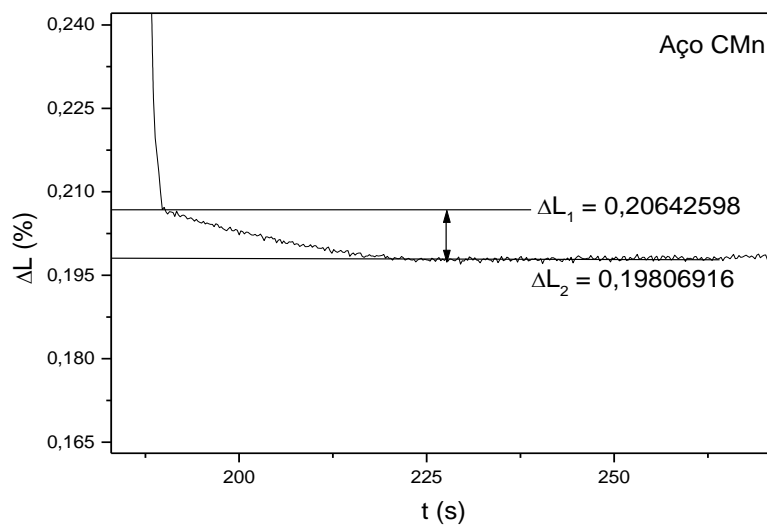


Figura 5.7 – Variação do comprimento do corpo-de-prova de aço CMn em função do tempo de tratamento a 260°C.

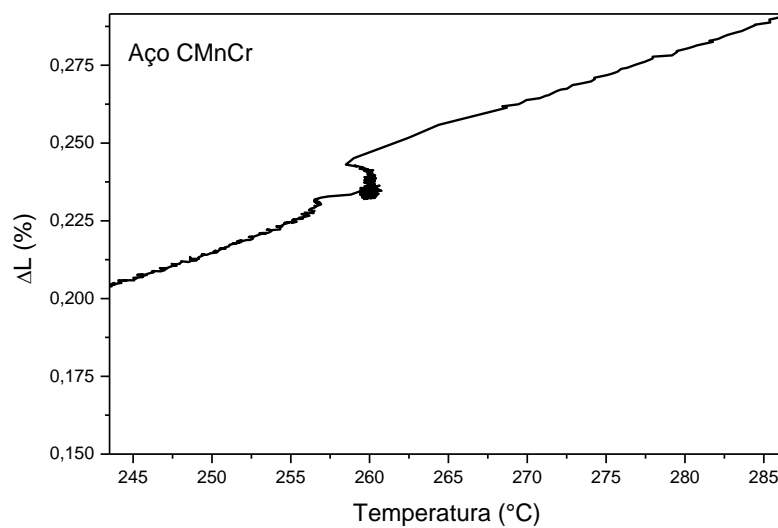


Figura 5.8 – Curva dilatométrica mostrando detalhe da região de tratamento isotérmico para corpo-de-prova de aço CMnCr.

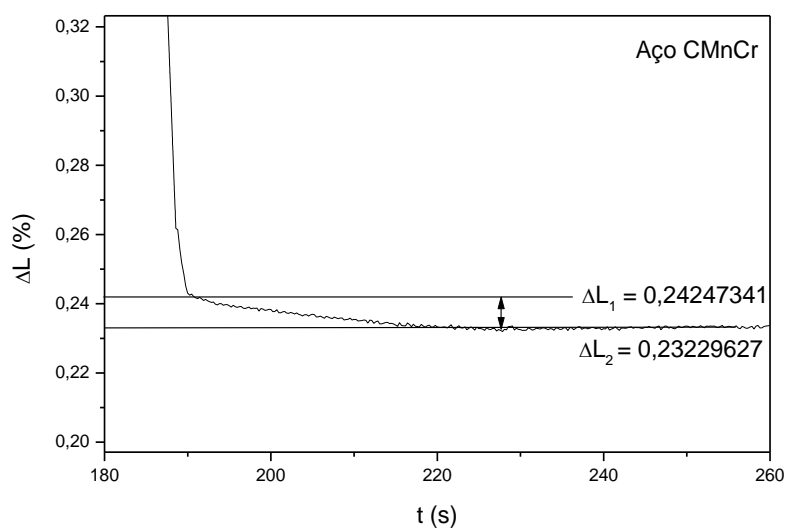


Figura 5.9 – Variação do comprimento do corpo-de-prova de aço CMnCr em função do tempo de tratamento a 260°C.

Com o intuito de se verificar a possibilidade de formação de martensita durante a etapa de resfriamento rápido, até a temperatura de superenvelhecimento, foram feitos experimentos com taxas de resfriamento da ordem de 450°C/s até a temperatura ambiente. Os resultados obtidos são mostrados nas figuras 5.10 e 5.11. Conforme se observa, a transformação da austenita resfriada a partir da temperatura de 675°C em martensita se inicia em torno de 280°C , porém não é possível determinar o final dessa transformação. Portanto, conclui-se que a 260°C é possível que haja alguma martensita na microestrutura dos aços estudados, sendo factível, portanto, uma redução de volume devido ao seu revenimento.

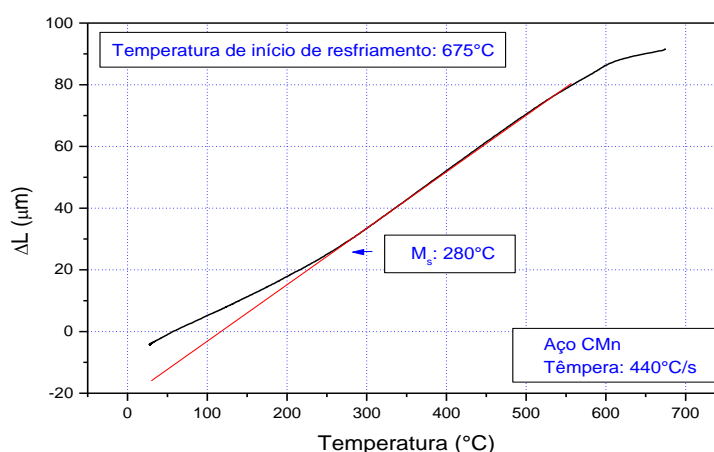


Figura 5.10 – Variação do comprimento do corpo-de-prova de aço CMn em função da temperatura.

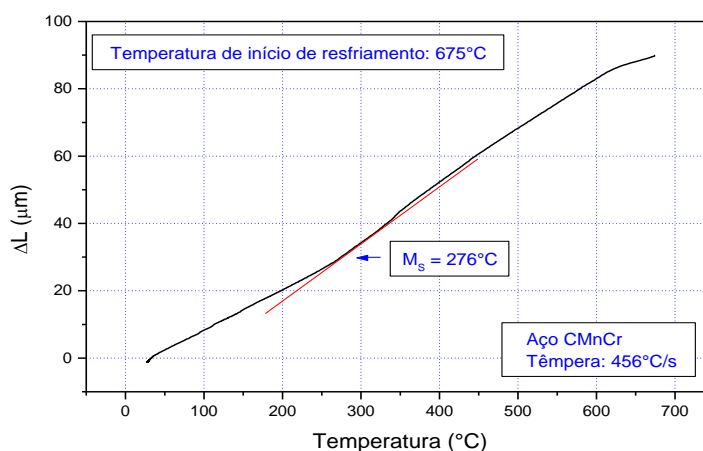


Figura 5.11 – Variação do comprimento do corpo-de-prova de aço CMnCr em função da temperatura.

5.3. Propriedades mecânicas em tração

As propriedades mecânicas determinadas nos ensaios de tração são apresentadas nas tabelas V.3. e V.4, para os aços CMn e CMnCr, respectivamente. Conforme se observa, foram ensaiados 10 corpos-de-prova para cada aço e o erro calculado, considerando-se uma distribuição de Student com grau de confiança de 95%, foi inferior a 5% para todos os parâmetros.

Os valores apresentados nas tabelas V.3 e V.4 estão de acordo com os determinados por MURARI *et al.*⁽²⁰⁾ em materiais de composição química e processamento semelhantes aos utilizados neste trabalho. As diferenças nos valores médios dos parâmetros LR, AL_U e AL_T obtidos para os dois aços não são significativas, considerando os erros de medida. Pode-se constatar apenas que o aço CMnCr, com adição de 0,36% de cromo, apresenta limite de escoamento ligeiramente superior ao do aço CMn, efeito que pode estar associado a uma menor quantidade de segundo constituinte na microestrutura desse aço e também a um menor teor de silício em solução sólida.

É importante ressaltar que os aços estudados apresentaram propriedades mecânicas que atendem à especificação do aço *Dual Phase* da classe de 450 MPa de limite de resistência, ver tabela III.1, o que assegura o caráter prático deste trabalho, uma vez que o grau do aço em questão apresenta-se como uma alternativa promissora à substituição de aços HSLA, em peças de estrutura e de segurança, e também de aços *Bake Hardenable* convencionais utilizados em painéis de automóveis.

Tabela V.3 – Propriedades mecânicas do aço CMn.

Corpo-de-prova	LE (MPa)	LR (MPa)	AL _U (%)	AL _T (%)
1	256	497	24,0	35,5
2	255	501	23,7	34,9
3	252	499	24,2	36,5
4	250	500	22,5	33,2
5	249	493	21,8	32,4
6	256	493	22,5	33,5
7	258	482	22,6	33,5
8	251	492	22,7	33,3
9	252	498	23,6	34,6
10	251	482	24,8	34,5
Média	253	494	23,2	34,2
Desvio padrão	3,04	6,74	0,95	1,22
Erro (95%)	2	5	0,7	0,8

Tabela V.4 – Propriedades mecânicas do aço CMnCr.

Corpo-de-prova	LE (MPa)	LR (MPa)	AL _U (%)	AL _T (%)
1	262	498	22,7	34,8
2	263	502	22,8	34,7
3	259	499	23,0	34,8
4	265	502	23,2	34,7
5	262	501	22,7	34,8
6	258	497	23,1	34,8
7	263	504	23,1	35,8
8	261	504	22,9	34,1
9	260	506	22,1	35,1
10	256	499	23,6	36,0
Média	261	501	22,9	35,0
Desvio padrão	2,76	2,79	0,39	0,57
Erro (95%)	2	2	0,3	0,4

Nas figuras 5.12 e 5.13 são mostradas as curvas de tensão de engenharia versus deformação de engenharia para os aços CMn e CMnCr, respectivamente, que deram origem aos valores de propriedades mecânicas mostrados nas tabelas V.3 e V.4. Além dos aspectos comentados anteriormente, observa-se, para todos os corpos-de-prova ensaiados, uma transição contínua entre os regimes elástico e plástico, o que se deve, provavelmente, à presença de deslocamentos móveis geradas nas interfaces ferrita/segundo constituinte, devido à expansão de volume e à deformação cisalhante que acontecem durante a transformação da austenita em martensita/bainita durante o resfriamento^(5, 22, 23, 66, 77).

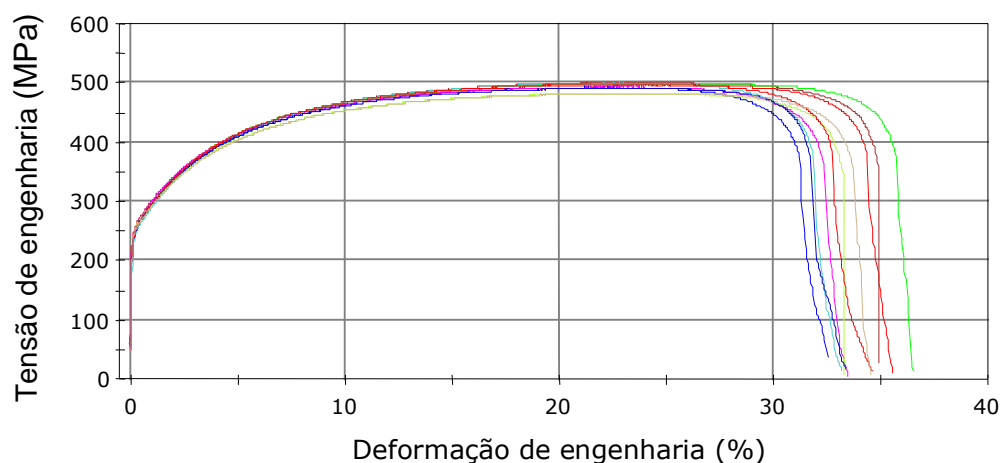


Figura 5.12 – Comportamento mecânico em tração do aço CMn.

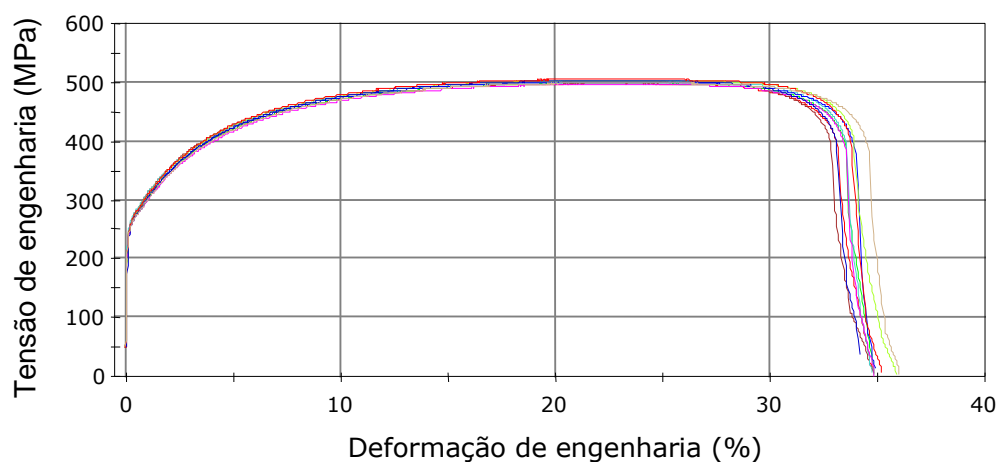


Figura 5.13 – Comportamento mecânico em tração do aço CMnCr.

Os dois aços estudados apresentaram valores de expoente de encruamento praticamente idênticos até uma deformação verdadeira de cerca de 0,03, figura 5.14. Para deformações superiores, os valores de expoente de encruamento do aço CMn foram um pouco mais elevados. Como se observa, os valores de expoente de encruamento atingiram um máximo para uma deformação verdadeira de aproximadamente 0,04, estando os valores obtidos para a faixa de deformação compreendida entre 0,10 e 0,18 acima do mínimo especificado para o aço DP450, 0,16, ver tabela III.1, o que é bom do ponto de vista de aplicação em painéis externos. De acordo com PEREIRA, MELO e FIGUEIREDO⁽⁹⁴⁾, para esse tipo de aplicação, as regiões de deformação mais acentuada são aquelas caracterizadas pela predominância de deformação por estiramento, o que faz com que materiais que possuam maior expoente de encruamento sejam mais adequados.

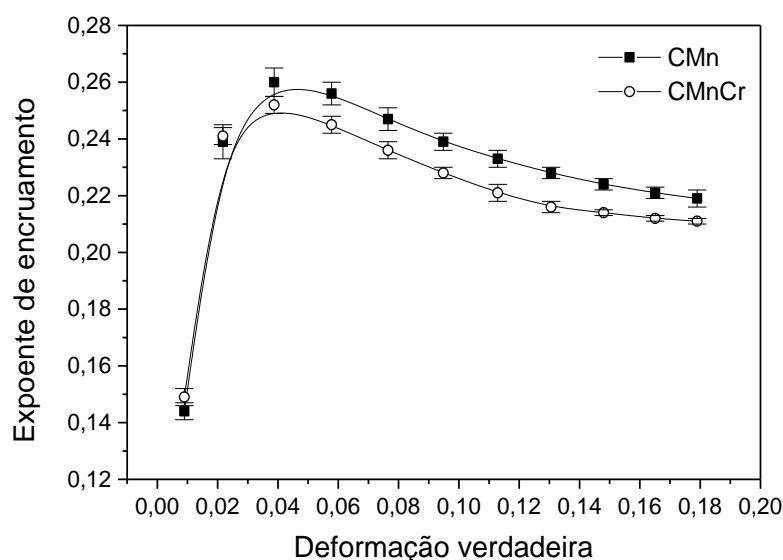


Figura 5.14 – Variação do expoente de encruamento com a deformação verdadeira. Valores médios, fornecidos pelo *software Blue Hill*, a partir de 10 corpos-de-prova ensaiados em tração.

O comportamento observado na figura 5.14 para o expoente de encruamento, com a presença de um ponto de máximo, pode ser explicado com o auxílio da equação 5.1, válida para a região de deformação plástica.

$$\sigma = k_r \varepsilon^n \quad (5.1)$$

Nessa equação σ representa a tensão verdadeira, ε a deformação verdadeira, k_r o coeficiente de resistência e n o expoente de encruamento.

Aplicando-se a propriedade logarítmica, a equação 5.1 toma a seguinte forma:

$$\text{Ln}\sigma = \text{Ln}k_r + n\text{Ln}\varepsilon \quad (5.2)$$

A seguir, diferenciando-se a equação 5.2 em relação a $\text{Ln}\varepsilon$, tem-se:

$$\frac{d\text{Ln}\sigma}{d\text{Ln}\varepsilon} = n \quad (5.3)$$

ou,

$$n = \frac{d\sigma/\sigma}{d\varepsilon/\varepsilon} = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \times \frac{\varepsilon}{\sigma} \quad (5.4)$$

Dessa forma, o expoente de encruamento pode ser considerado como o produto das curvas $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ e $\frac{\varepsilon}{\sigma}$, em função da deformação verdadeira, o que explica o comportamento observado na figura 5.14.

Nas figuras 5.15 a 5.18 são mostrados resultados obtidos utilizando-se o procedimento descrito anteriormente para a obtenção da variação do expoente de encruamento com a deformação verdadeira para os aços CMn e CMnCr, comparativamente com os resultados fornecidos pelo *software Blue Hill*. Conforme se verifica, os resultados obtidos por método gráfico para um dos corpos-de-prova do aço CMn, figuras 5.15 e 5.16, e do aço CMnCr, figuras 5.17 e 5.18, estão de bom acordo com os valores médios fornecidos pelo *software*.

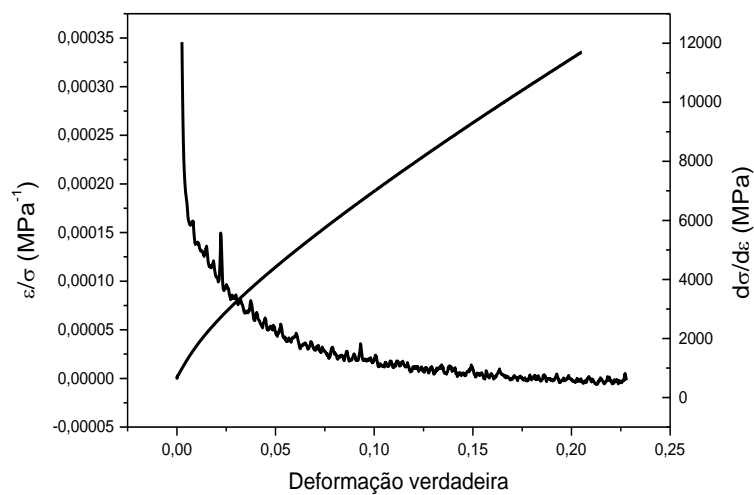


Figura 5.15 – Curvas $\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \times \varepsilon$ e $\frac{\varepsilon}{\sigma} \times \varepsilon$ para um dos corpos-de-prova do aço CMn ensaiado em tração.

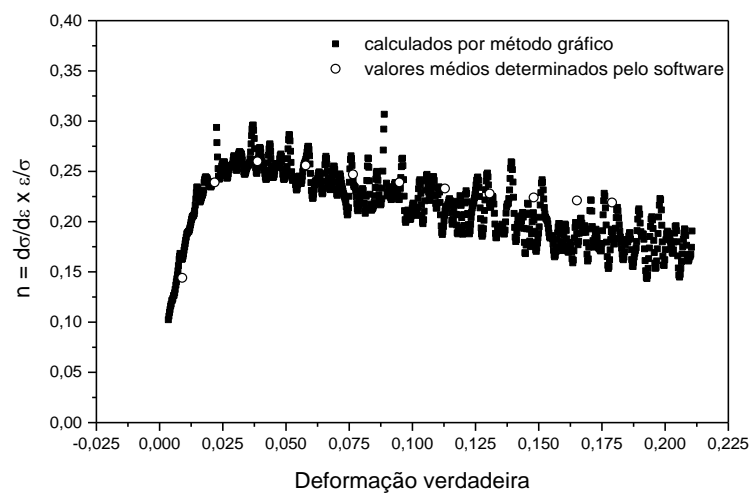


Figura 5.16 – Variação do expoente de encruamento com a deformação verdadeira. Aço CMn.

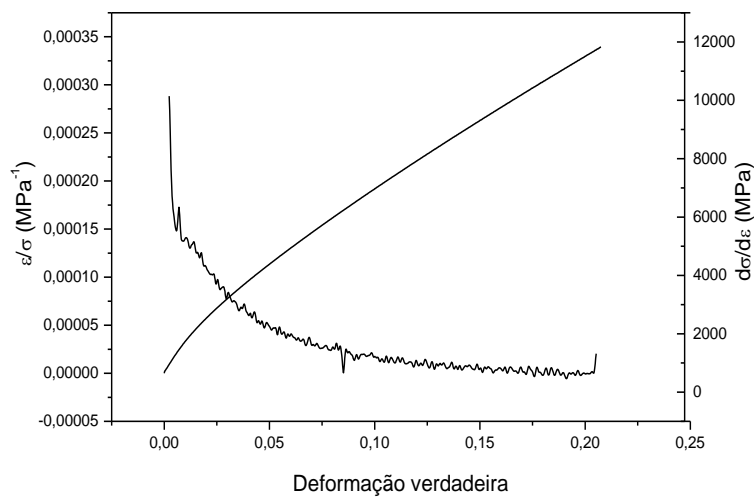


Figura 5.17 – Curvas $\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \times \varepsilon$ e $\frac{\varepsilon}{\sigma} \times \varepsilon$ para um dos corpos-de-prova do aço CMnCr ensaiado em tração.

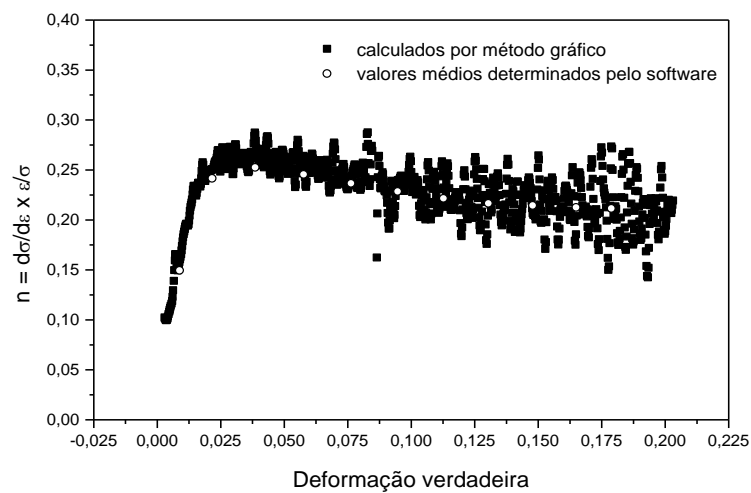


Figura 5.18 – Variação do expoente de encruamento com a deformação verdadeira. Aço CMnCr.

5.4. Envelhecimento após deformação

5.4.1. Efeito da pré-deformação

Na figura 5.19 é mostrada a variação do valor BH com a pré-deformação em tração. Conforme se verifica, os aços CMn e CMnCr exibem um comportamento que é típico de aços *Bake Hardenable* convencionais, para os quais o valor *Bake Hardening* atinge um máximo para uma pré-deformação entre 0 e 1%⁽⁷⁶⁾. No caso dos aços em questão o aumento máximo foi observado para uma pré-deformação em tração entre 0,5% e 1%, o que está de acordo com os resultados obtidos por BLECK e BRÜHL⁽²²⁾, KRIEGER⁽²³⁾, HANCE⁽⁴⁵⁾ e TANAKA *et al.*⁽⁶⁷⁾ para aços multifásicos.

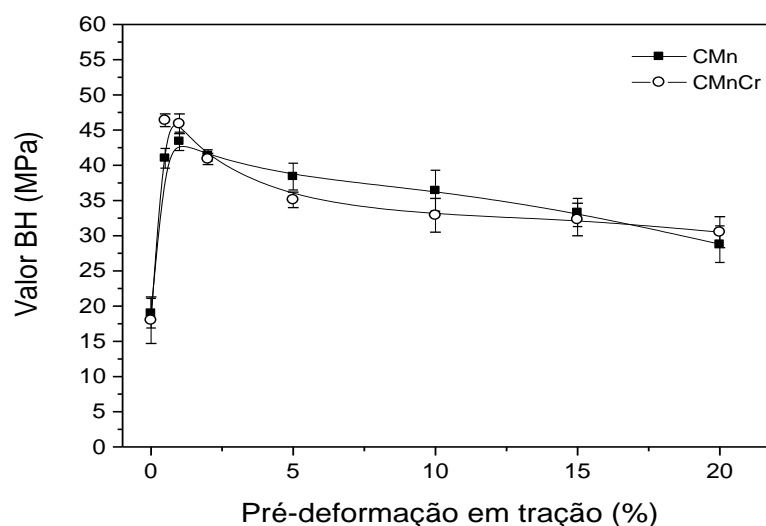


Figura 5.19 – Efeito da pré-deformação em tração no valor *Bake Hardening* dos aços estudados ($T = 170^{\circ}\text{C}$, $t = 20$ min).

Como foi discutido na seção 3.4.4, o comportamento observado na figura 5.19, com a presença de um ponto de máximo, pode ser explicado em função de mudanças na distribuição das deslocações e na diferença de concentração de carbono em solução sólida na ferrita e na austenita. De acordo com KRIEGER⁽²³⁾ e TANAKA *et al.*⁽⁶⁷⁾, ao final da etapa de resfriamento lento no recozimento contínuo tem-se uma distribuição heterogênea de carbono em solução sólida, consequência da transformação parcial da austenita em ferrita, o que resulta em alto teor de carbono nas interfaces entre as duas fases. Portanto, nessas condições, é esperado que ocorra uma redistribuição de carbono

entre essas duas fases. No entanto, se o material é resfriado rapidamente a partir da temperatura de têmpera, a difusão é inibida e a maior parte do carbono que está em solução sólida ficará aprisionada nas deslocações introduzidas nas interfaces ferrita/martensita. Dessa forma, sobram deslocações livres (ou com pouco carbono) no interior dos grãos de ferrita, o que faz com que o aumento no limite de escoamento seja pequeno. Todavia, à medida que alguma deformação é aplicada (0,5% ~ 1,0%), as deslocações que estão nas interfaces ferrita/martensita são desancoradas e escorregam em direção ao interior dos grãos de ferrita, tornando a distribuição de deslocações mais uniforme. Com o tratamento de envelhecimento, o carbono também se distribui mais uniformemente entre as deslocações, ancorando-as todas, o que resulta em um aumento do valor BH. Para deformações maiores que 1%, o valor BH apresenta tendência de estabilização ou queda, dependendo da quantidade de carbono em solução sólida. Se o teor de carbono em solução sólida é maior do que o teor necessário para ancorar todas as deslocações, e, como a densidade de deslocações varia de forma pouco pronunciada para essa faixa de deformação, o valor BH praticamente não deve variar com a deformação. Se o teor de carbono é pouco superior ao valor necessário para ancorar as deslocações geradas para 1% de deformação plástica, à medida que se aumenta a deformação o valor BH decresce porque haverá menos átomos nas linhas de deslocações, resultando em um efeito de ancoramento menos intenso.

Na figura 5.20 é mostrado o efeito da pré-deformação em tração no parâmetro WH. Como se observa, os aços CMn e CMnCr apresentaram um grande aumento de resistência devido ao encruamento com a aplicação de pequenos valores de pré-deformação em tração, o que é característico dos aços de uma forma geral, e particularmente dos aços multifásicos, ver seção 3.1. De acordo com HILL e ABBASCHIAN⁽²⁷⁾, os primeiros incrementos de deformação plástica provocam um aumento relativamente grande da densidade de deslocações, resultando, conseqüentemente, em maior elevação de resistência mecânica. Para valores adicionais de pré-deformação, a densidade de deslocações aumenta de forma cada vez menos pronunciada, o que explica a menor variação do valor WH. Para uma pré-deformação em tração de 5%, por exemplo, observa-se para os aços CMn e CMnCr, figura 5.20, um aumento de resistência de aproximadamente 150 MPa, ao passo que entre 5% e 20% de

pré-deformação em tração o aumento de resistência foi inferior a 100 MPa. Verifica-se, também, que os aços CMn e CMnCr apresentaram características muitas parecidas em relação ao encruamento, indicando que as variações de composição química e de microestrutura observadas entre eles não foram suficientes para alterar esse tipo de comportamento.

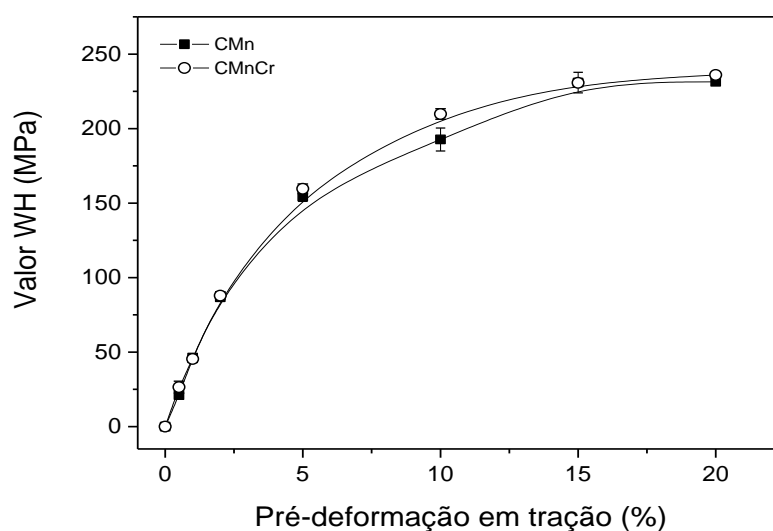


Figura 5.20 – Efeito da pré-deformação em tração no valor *Work Hardening* dos aços estudados.

Na figura 5.21 observa-se o efeito da pré-deformação em tração no aumento total de resistência (WH + BH). Como se pode notar, para uma pré-deformação da ordem de 2,0%, os aços CMn e CMnCr apresentaram um aumento total de resistência de 128 MPa (87 MPa de WH e 41 MPa de BH) e 129 MPa (88 MPa de WH e 41 MPa de BH), respectivamente. Comparando-se esses resultados com aqueles apresentados na tabela III.4, para aços *Bake Hardenable* galvanizados produzidos pela Usiminas via CGL (*Continuous Galvanizing Line*), com valores de limite de escoamento próximos aos obtidos para os aços CMn e CMnCr, pode-se verificar que uma peça confeccionada com o aço CMn, por exemplo, apresentaria um limite de escoamento da ordem de 381 MPa (253 MPa + 128 MPa), superior aos valores que seriam obtidos com os aços BH180 (310 MPa) e BH210 (288 ~ 349 MPa), o que possibilitaria um aumento na resistência à indentação ou uma diminuição da espessura de um componente confeccionado com esse tipo de aço, com conseqüente redução do peso veículo.

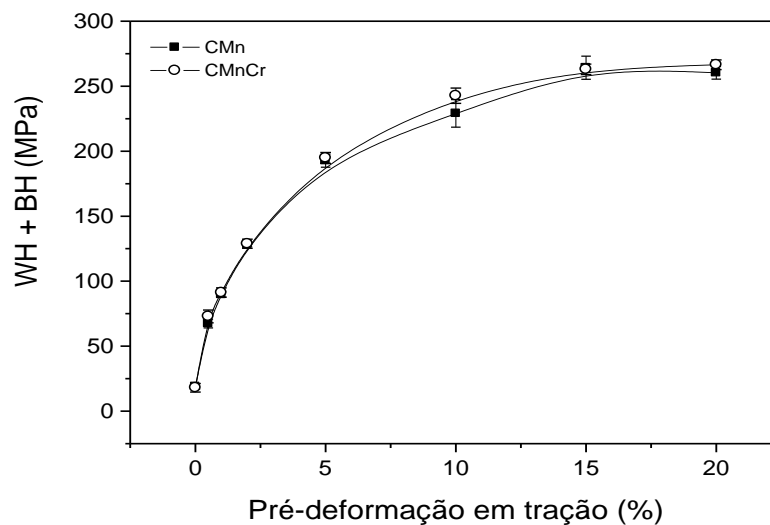


Figura 5.21 – Efeito da pré-deformação em tração no aumento total de resistência dos aços estudados.

5.4.2. Características do fenômeno

O comportamento típico em tração dos aços analisados após pré-deformação de 0,5%, escolhida porque resultou em maior valor BH, figura 5.19, e tratamento de envelhecimento é ilustrado nas figuras 5.22 a 5.27 para três temperaturas diferentes. As curvas foram deslocadas em relação à curva do material recozido para facilitar a visualização do efeito de envelhecimento após deformação nos valores de limite de escoamento e de alongamento no patamar de escoamento. Conforme relatado por LESLIE⁽²⁴⁾, observa-se um aumento na tensão de escoamento e o aparecimento do patamar de escoamento, evidências consistentes de ocorrência de envelhecimento após deformação, com a elevação do tempo e da temperatura de tratamento térmico.

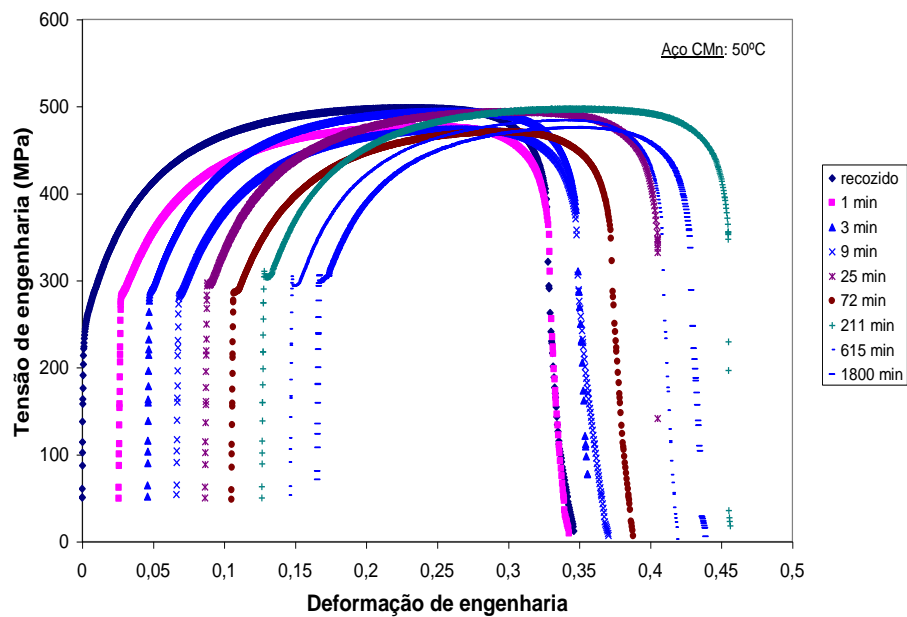


Figura 5.22 – Comportamento mecânico em tração para corpos-de-prova do aço CMn nas condições de recozido e envelhecido a 50°C.

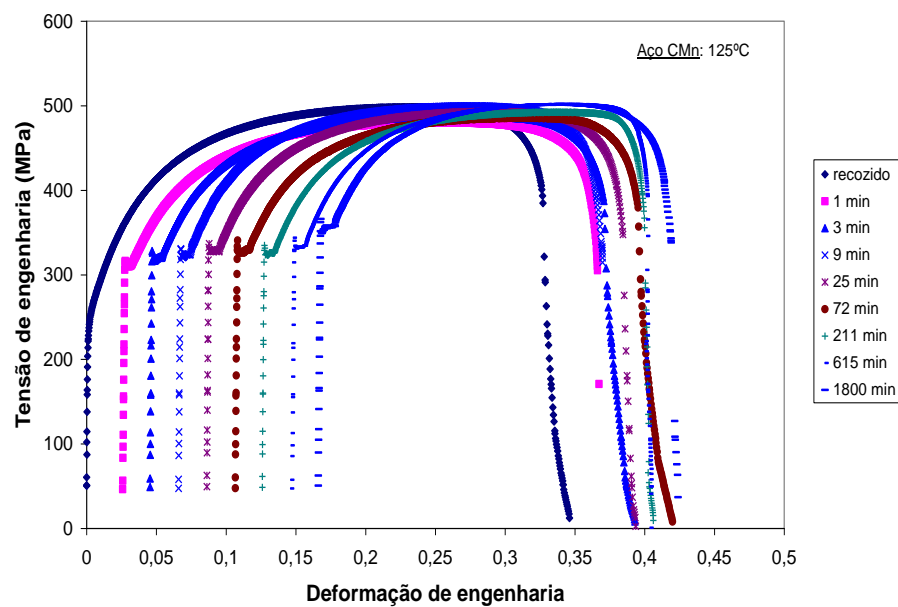


Figura 5.23 – Comportamento mecânico em tração para corpos-de-prova do aço CMn nas condições de recozido e envelhecido a 125°C.

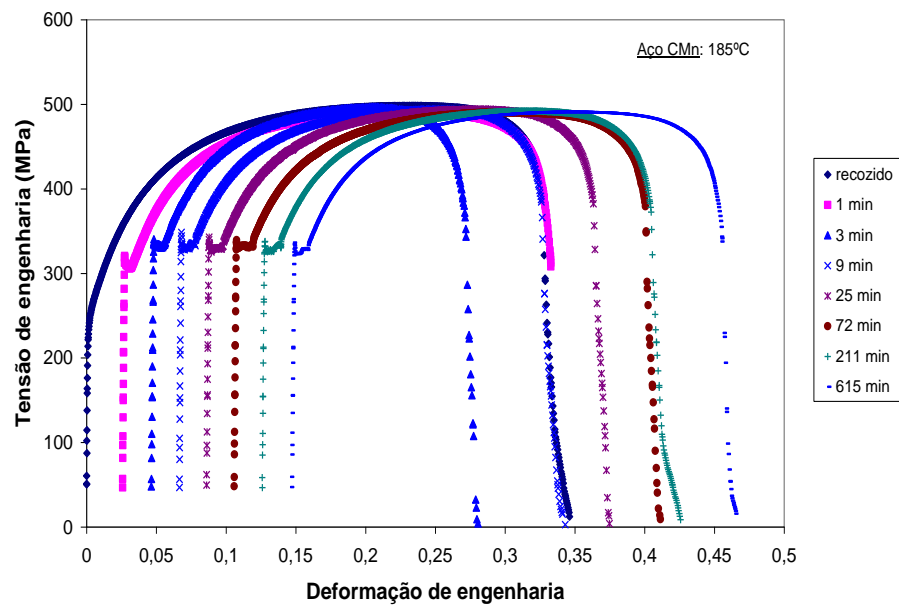


Figura 5.24 – Comportamento mecânico em tração para corpos-de-prova do aço CMn nas condições de recozido e envelhecido a 185°C.

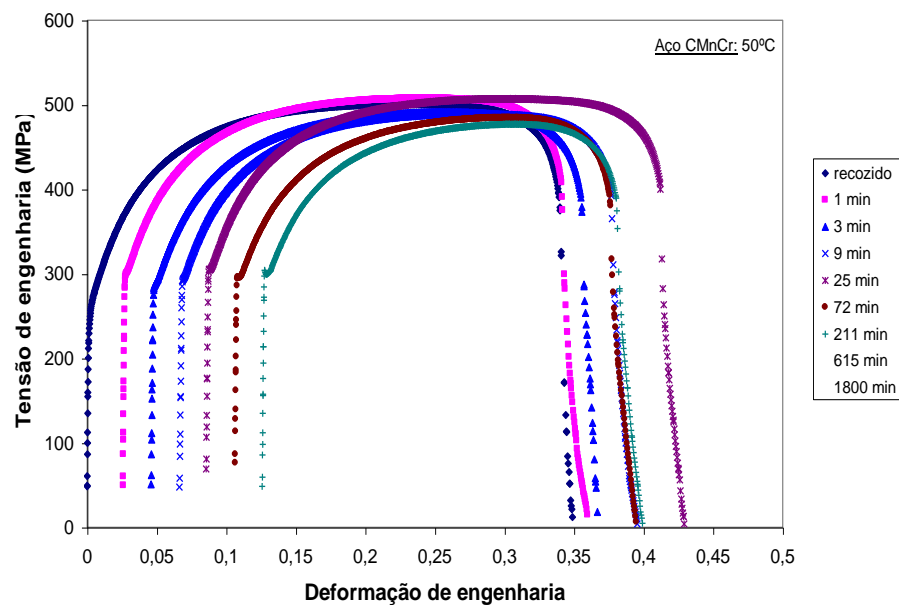


Figura 5.25 – Comportamento mecânico em tração para corpos-de-prova do aço CMnCr nas condições de recozido e envelhecido a 50°C.

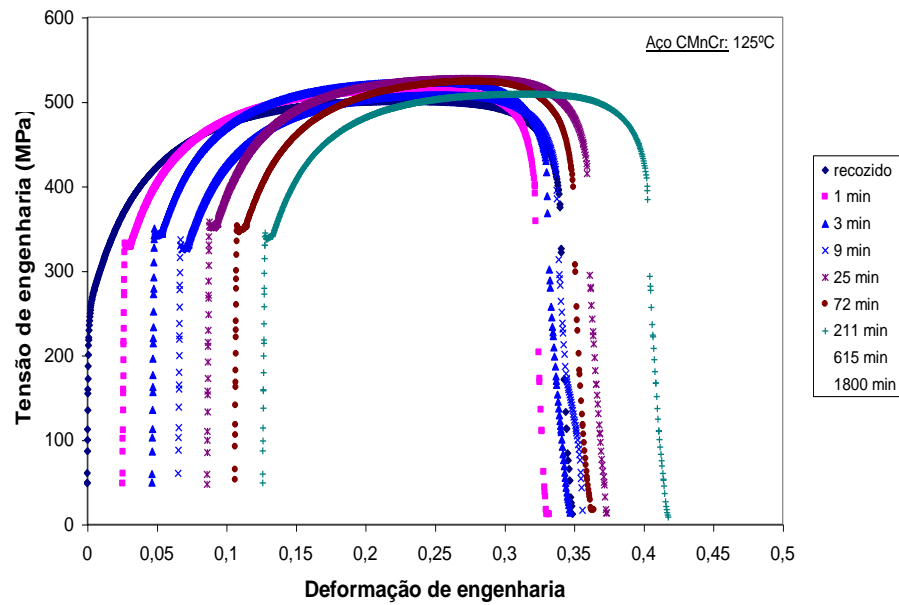


Figura 5.26 – Comportamento mecânico em tração para corpos-de-prova do aço CMnCr nas condições de recozido e envelhecido a 125°C.

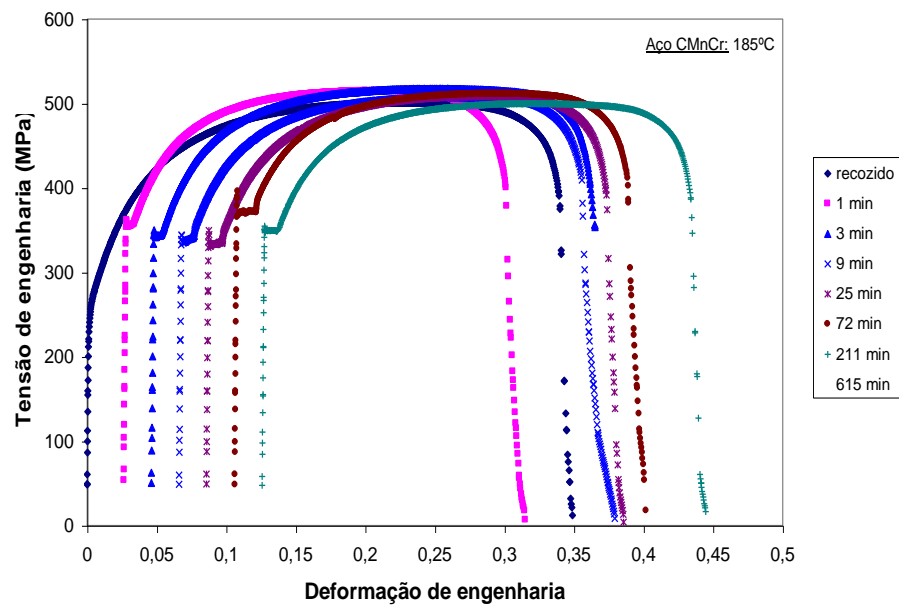
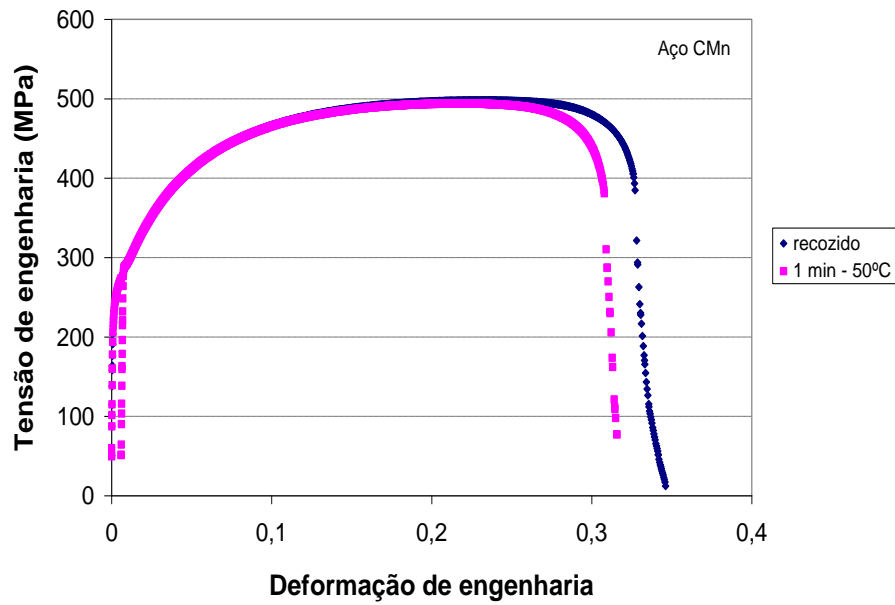
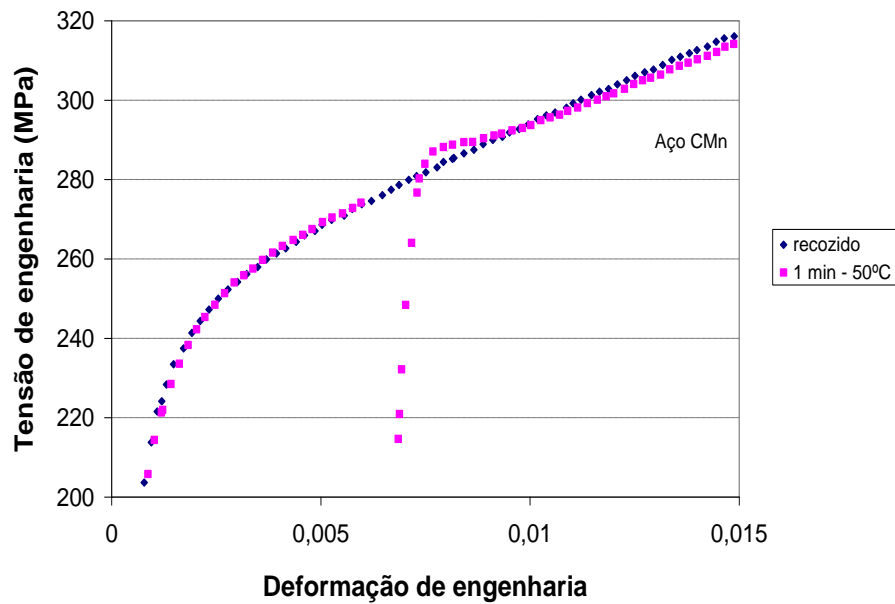


Figura 5.27 – Comportamento mecânico em tração para corpos-de-prova do aço CMnCr nas condições de recozido e envelhecido a 185°C.

Com o auxílio das figuras 5.28 a 5.31, pode-se observar que para a temperatura de 50°C, houve o aparecimento do limite de escoamento definido, porém, a tensão não ultrapassou o nível correspondente ao prolongamento da curva após o processamento (condição recozido). Para temperaturas superiores a 50°C, após o tratamento de envelhecimento, notou-se que, de um modo geral, a curva de tensão se situou acima do prolongamento da curva anterior, figura 5.32 e 5.33. Percebe-se, portanto, que o fenômeno evoluiu de um efeito puramente transitório até um endurecimento permanente. Nota-se, também, que o aspecto do limite de escoamento produzido se modificou nos intervalos de tempo e temperatura estudados. Para as faixas de valores de tempo e temperatura nas quais o efeito de endurecimento foi permanente, os aços apresentaram após o envelhecimento limite de escoamento superior e inferior e o patamar de deformação não homogênea bem definido, figura 5.32(b) e 5.33(b). Para a faixa de valores na qual se observou um efeito de endurecimento transitório, o limite de escoamento, para os tempos de 1 min e 3 min, não foi seguido pelo patamar de deformação não homogênea, não se observou limite de escoamento inferior e o limite de escoamento superior não foi bem definido, figuras 5.28(b) e 5.29(b). Para tempos maiores, observou-se a presença de limite de escoamento superior e inferior e o patamar de deformação, figuras 5.30(b) e 5.31(b). Conforme discutido anteriormente, isso ocorre porque os átomos de carbono precisam difundir-se no reticulado para se acumularem em torno das deslocações, o que requer certo tempo. O reaparecimento do limite de escoamento definido também é uma função da temperatura porque o coeficiente de difusão do átomo de soluto também depende desse parâmetro. Assim, quanto maior o tempo e/ou a temperatura de envelhecimento, maior será o número de átomos de carbono que migram para as deslocações, maior será o efeito de ancoramento das deslocações e mais bem definido será o limite de escoamento^(24 - 27).

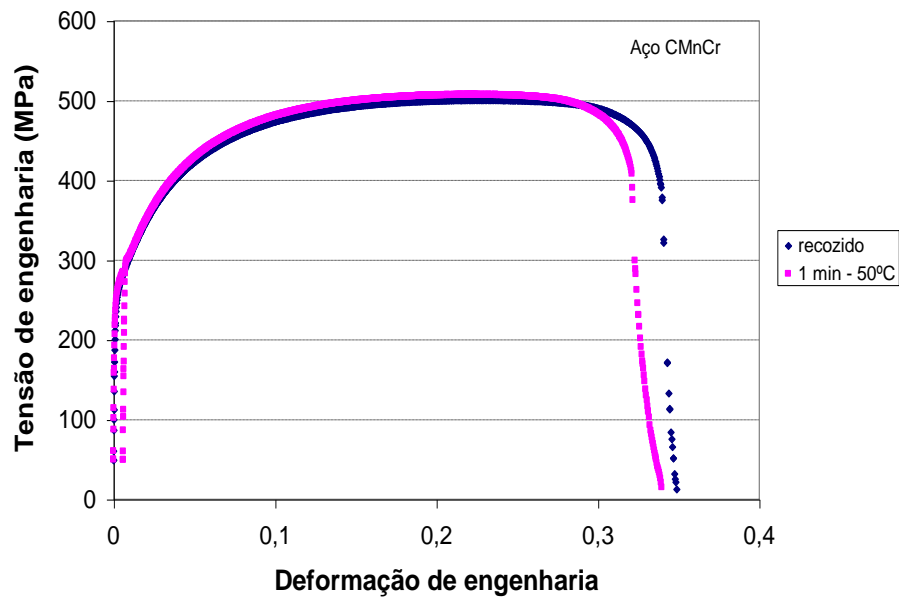


(a)

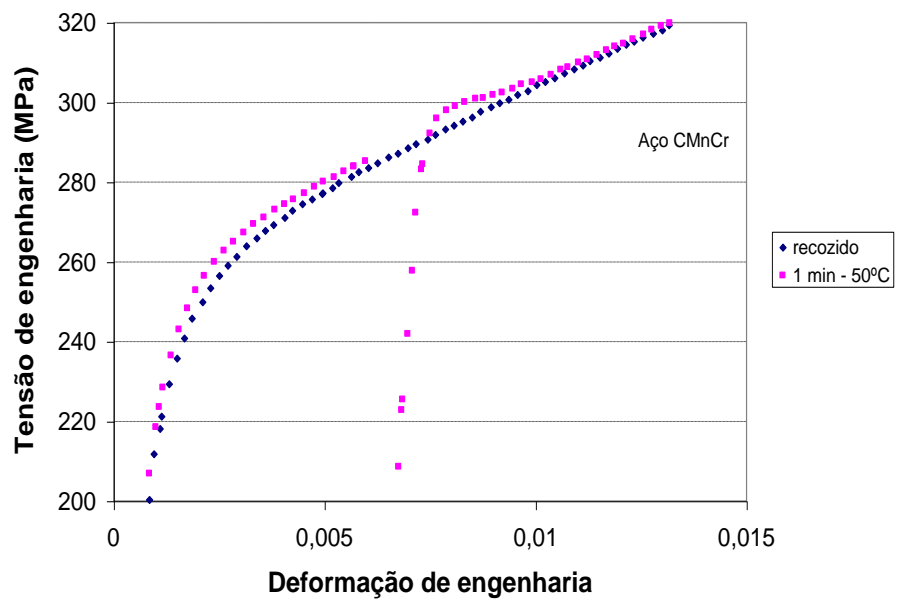


(b)

Figura 5.28 – (a) Curvas tensão – deformação de engenharia para o aço CMn nas condições de recozido e pré-deformado e envelhecido durante 1 min a 50°C. (b) Aspecto experimental do limite de escoamento produzido por envelhecimento após deformação.

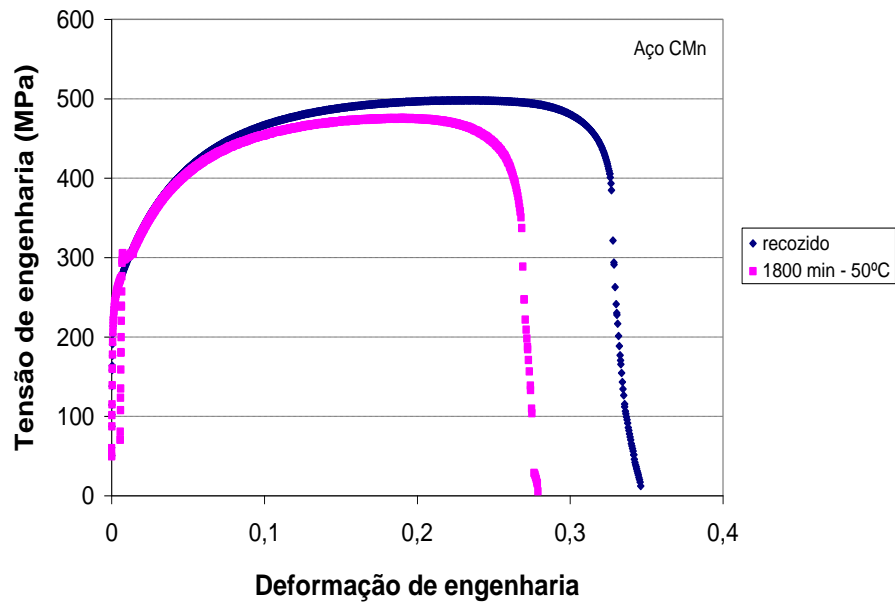


(a)

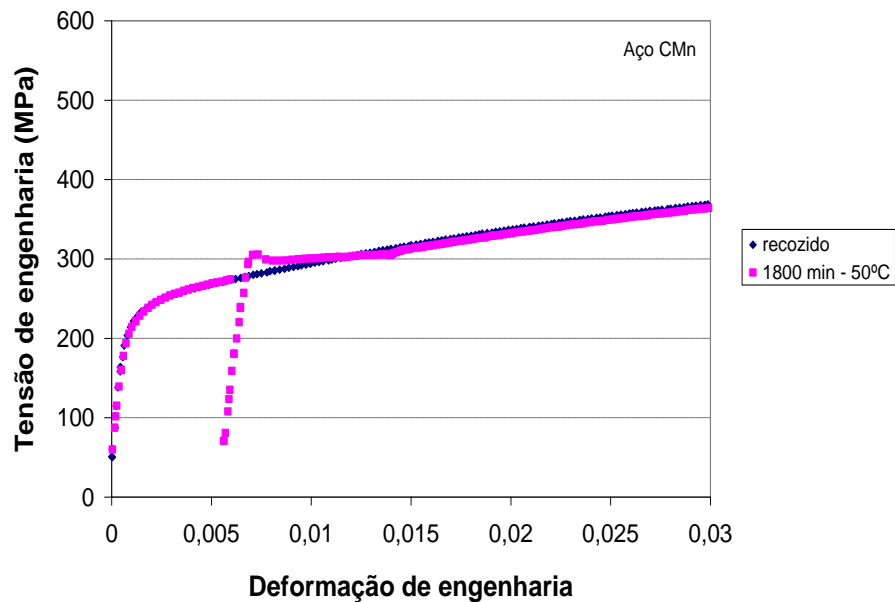


(b)

Figura 5.29 – (a) Curvas tensão – deformação de engenharia para o aço CMnCr nas condições de recozido e pré-deformado e envelhecido durante 1 min a 50°C. (b) Aspecto experimental do limite de escoamento produzido por envelhecimento após deformação.

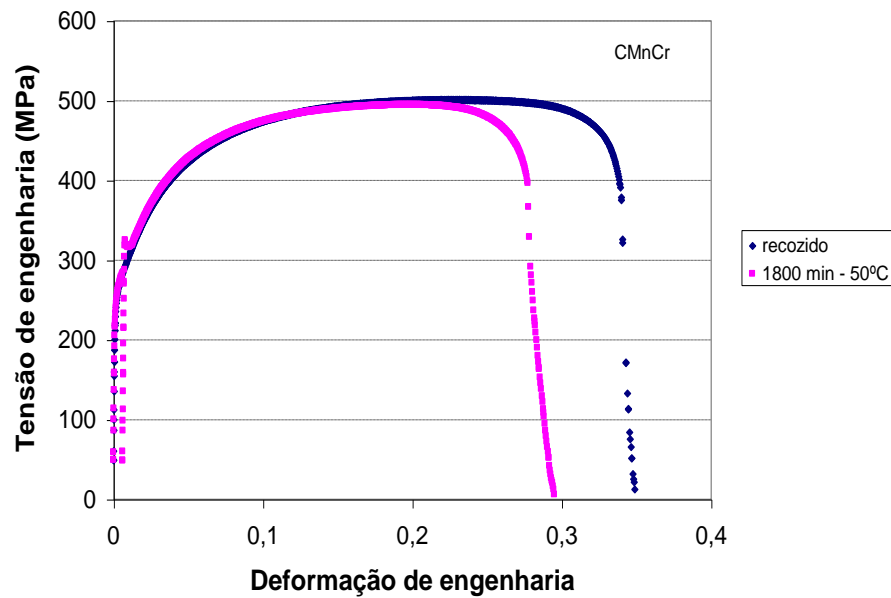


(a)

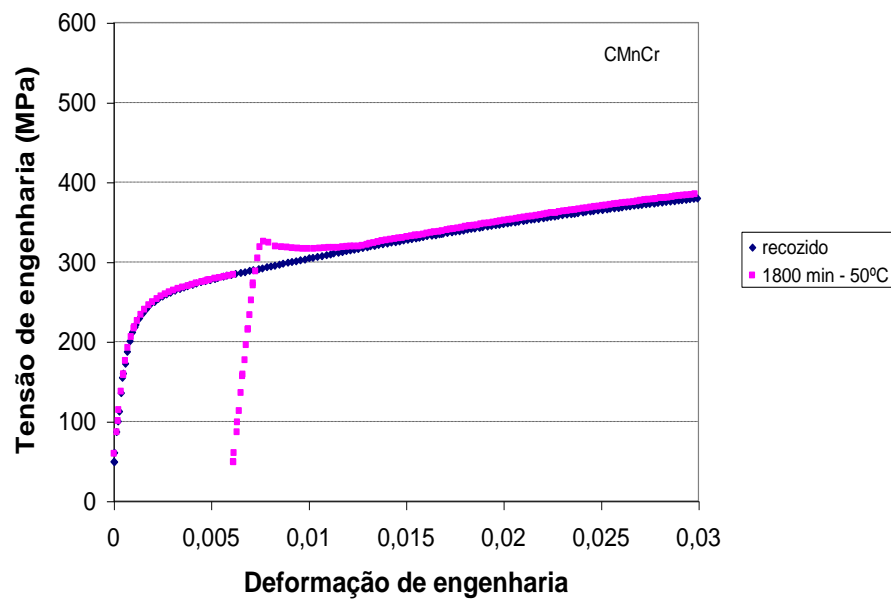


(b)

Figura 5.30 – (a) Curvas tensão – deformação de engenharia para o aço CMn nas condições de recozido e pré-deformado e envelhecido durante 1800 min a 50°C. (b) Aspecto experimental do limite de escoamento produzido por envelhecimento após deformação.

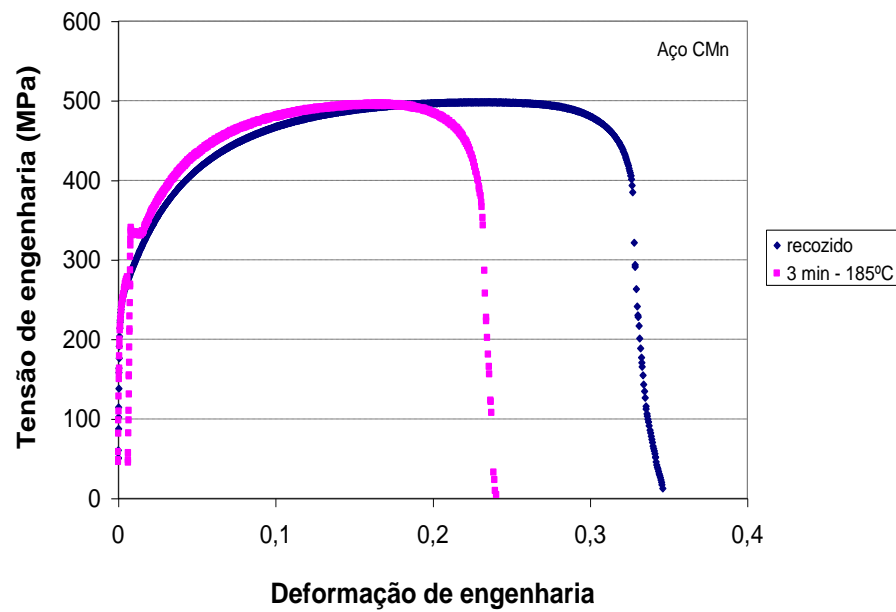


(a)

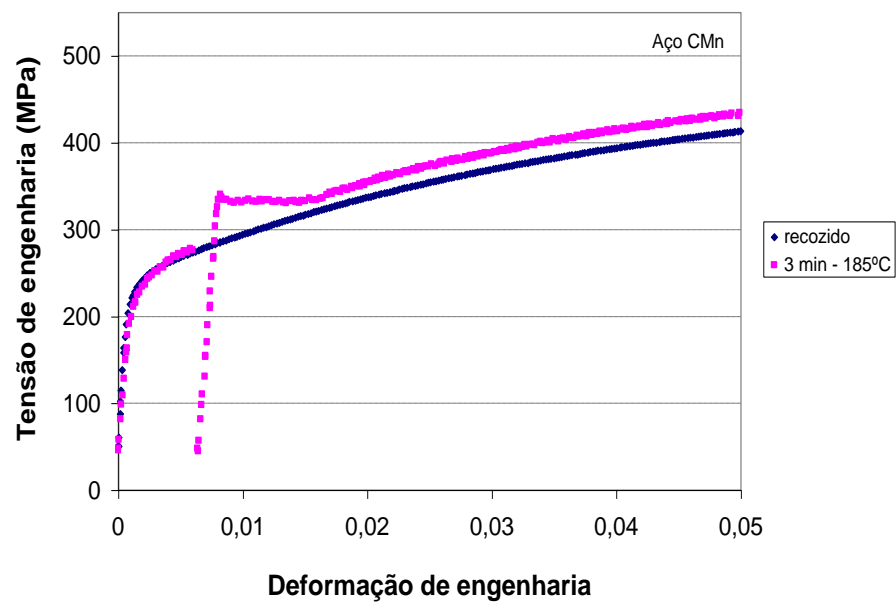


(b)

Figura 5.31 – (a) Curvas tensão – deformação de engenharia para o aço CMnCr nas condições de recozido e pré-deformado e envelhecido durante 1800 min a 50°C. (b) Aspecto experimental do limite de escoamento produzido por envelhecimento após deformação.

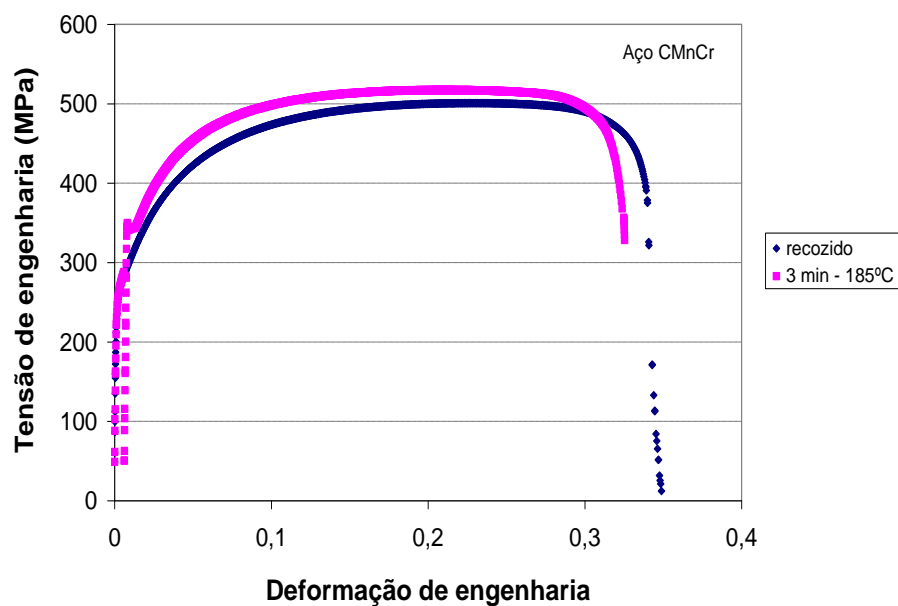


(a)

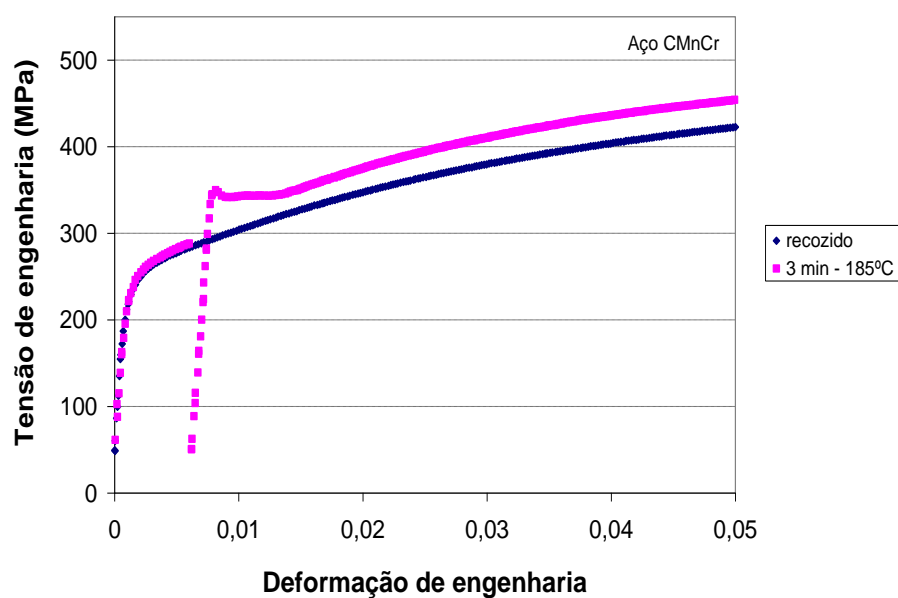


(b)

Figura 5.32 – (a) Curvas tensão – deformação de engenharia para o aço CMn nas condições de recozido e pré-deformado e envelhecido durante 3 min a 185°C. (b) Aspecto experimental do limite de escoamento produzido por envelhecimento após deformação.



(a)



(b)

Figura 5.33 – (a) Curvas tensão – deformação de engenharia para o aço CMnCr nas condições de recozido e pré-deformado e envelhecido durante 3 min a 185°C. (b) Aspecto experimental do limite de escoamento produzido por envelhecimento após deformação.

5.4.3. Influência do tempo e da temperatura de envelhecimento no índice *Bake Hardening*

A influência do tempo e da temperatura de envelhecimento sobre a magnitude do valor $BH_{0,5}$ (valor BH para a pré-deformação de 0,5% em tração) é mostrada nos gráficos das figuras 5.34 a 5.41 para os aços CMn e CMnCr. Os pontos das curvas correspondem à média de pelo menos três ensaios, com erro médio relativo inferior a 9%. O valor de pré-deformação de 0,5% em tração foi escolhido em função dos resultados apresentados na figura 5.19, na qual se observa que um valor máximo de *Bake Hardening* foi obtido para pré-deformações entre 0,5% e 1,0% em tração.

O comportamento dos dois aços durante o envelhecimento foi, em linhas gerais, caracterizado por dois estágios de aumento do valor $BH_{0,5}$ com o tempo de envelhecimento. Para as temperaturas de 50°C, 75°C e 100°C, figuras 5.34, 5.35 e 5.36, respectivamente, observa-se apenas um estágio de envelhecimento. Para a temperatura de 125°C, figura 5.37, o valor $BH_{0,5}$ inicialmente aumenta com o tempo de envelhecimento, atinge em seguida uma saturação para depois aumentar novamente em função do tempo. À medida que se aumenta a temperatura o efeito de saturação se torna mais evidente e a duração do primeiro estágio diminui, figuras 5.38 e 5.39. Para as temperaturas de 170°C e 185°C, figuras 5.40 e 5.41, observa-se, praticamente, apenas o segundo estágio de envelhecimento.

Com exceção dos resultados obtidos para os tratamentos realizados a 75°C para tempos superiores a 72 min, percebe-se, considerando-se a faixa de erro citada anteriormente, que a adição de cromo, para o teor estudado, não alterou de maneira significativa os valores de $BH_{0,5}$ para o primeiro estágio de envelhecimento. Com relação ao segundo estágio, observa-se para a temperatura de 170°C que o cromo acelerou a cinética de envelhecimento e que para a temperatura de 185°C a adição desse elemento retardou a ocorrência de superenvelhecimento. Para as demais temperaturas não foi observado efeito da adição de cromo. Portanto, em função desse comportamento não sistemático para temperaturas inferiores a 170°C e contraditório entre as temperaturas de 170°C e 185°C, acredita-se que as variações observadas estejam mais associadas às imprecisões das medidas do valor $BH_{0,5}$ do que propriamente à adição de 0,36% de cromo.

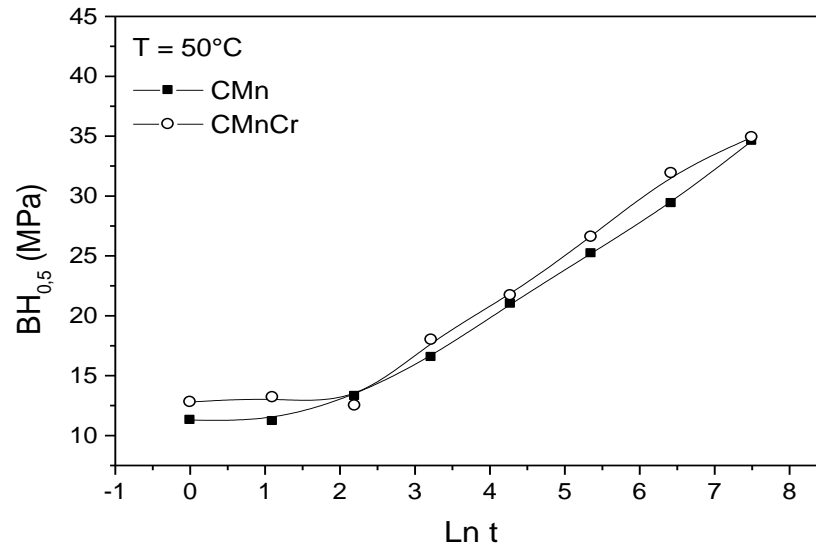


Figura 5.34 – Variação do parâmetro BH_{0,5} com o tempo de envelhecimento em minutos. Temperatura: 50°C.

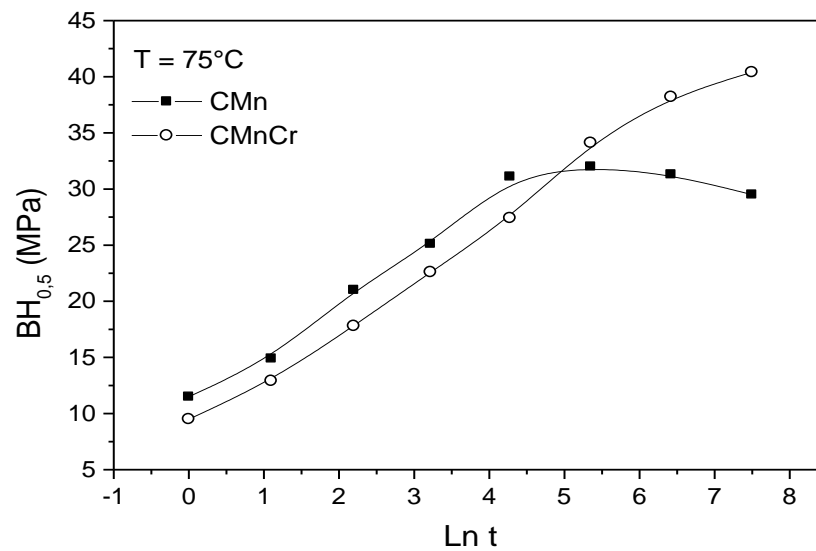


Figura 5.35 – Variação do parâmetro BH_{0,5} com o tempo de envelhecimento em minutos. Temperatura: 75°C.

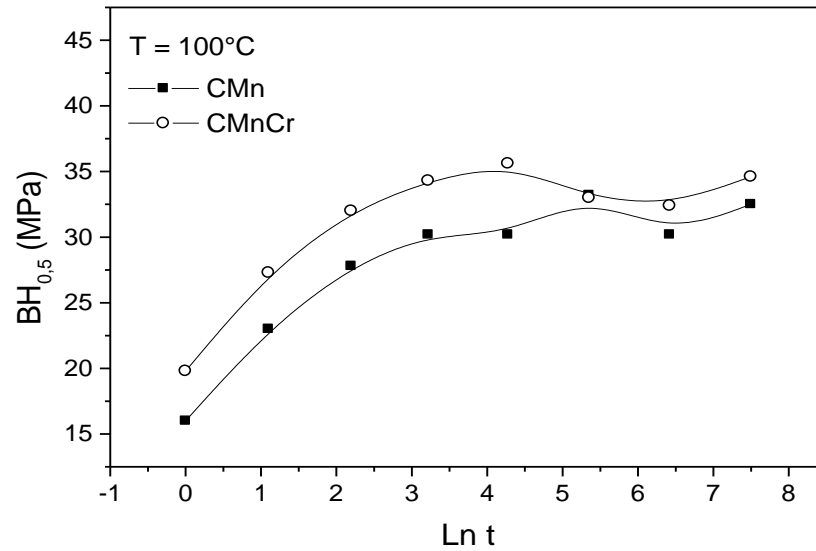


Figura 5.36 – Variação do parâmetro $BH_{0,5}$ com o tempo de envelhecimento em minutos. Temperatura: 100°C .

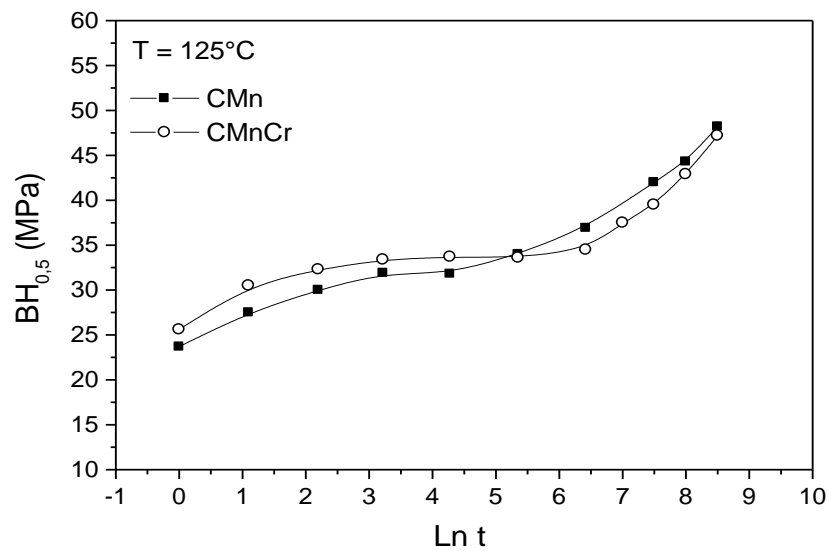


Figura 5.37 – Variação do parâmetro $BH_{0,5}$ com o tempo de envelhecimento em minutos. Temperatura: 125°C .

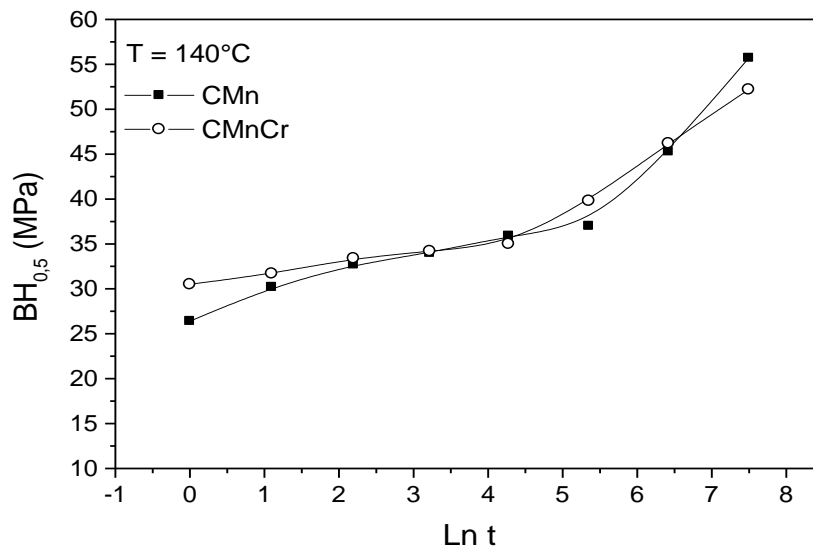


Figura 5.38 – Variação do parâmetro BH_{0,5} com o tempo de envelhecimento em minutos. Temperatura: 140°C.

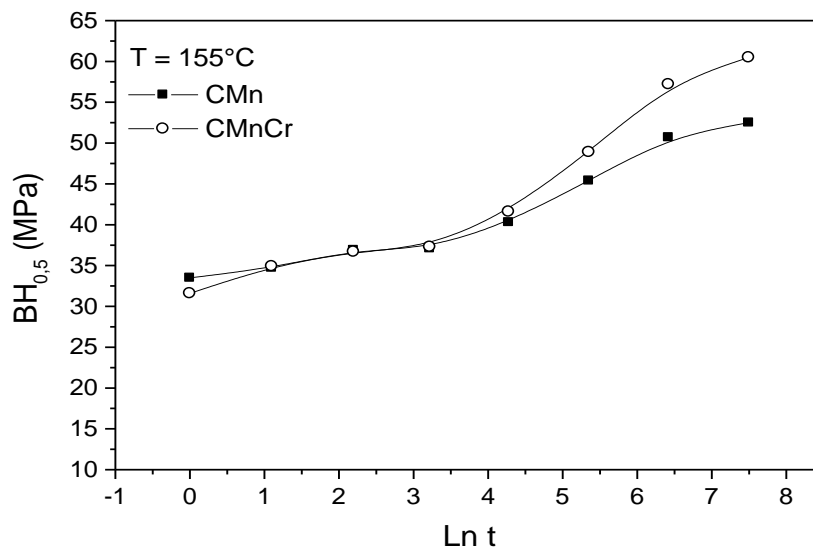


Figura 5.39 – Variação do parâmetro BH_{0,5} com o tempo de envelhecimento em minutos. Temperatura: 155°C.

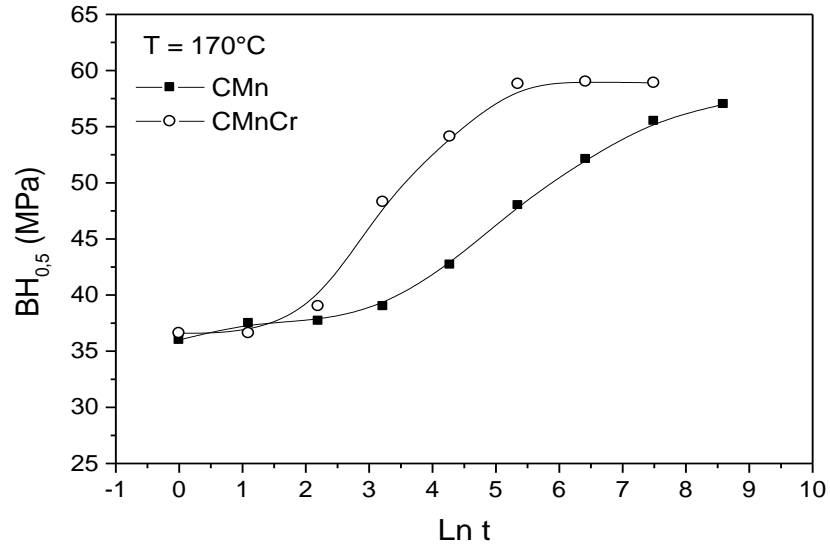


Figura 5.40 – Variação do parâmetro BH_{0,5} com o tempo de envelhecimento em minutos. Temperatura: 170°C.

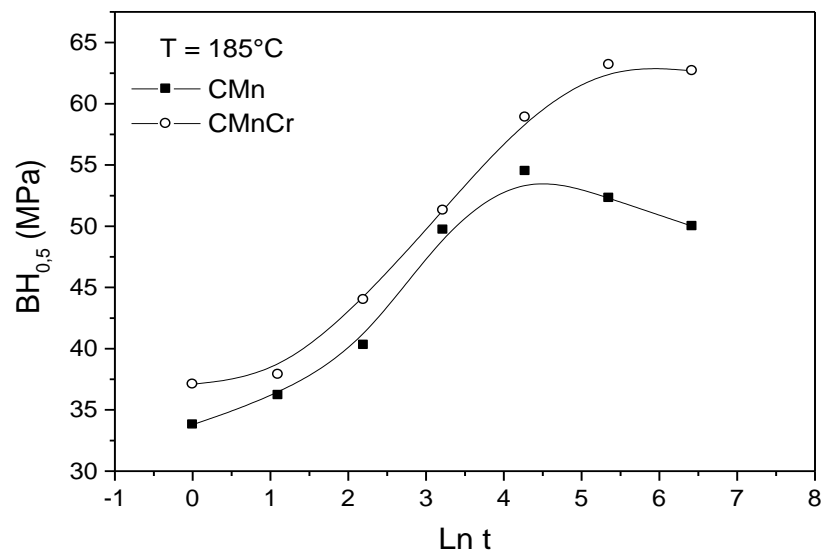


Figura 5.41 – Variação do parâmetro BH_{0,5} com o tempo de envelhecimento em minutos. Temperatura: 185°C.

Uma análise das figuras 5.42 e 5.43 sugere, principalmente considerando os conjuntos de curvas $BH_{0,5}$ versus $\ln t$ para todas as temperaturas que o envelhecimento após deformação para os dois aços estudados ocorre através de dois estágios, o primeiro entre 50°C e 125°C (para valores de $\ln t$ inferiores a 4,28 para o aço CMn e 5,35 para o aço CMnCr) e o segundo entre 125°C (para valores de $\ln t$ superiores a 4,28 para o aço CMn e 5,35 para o aço CMnCr) e 185°C. A temperatura de 125°C foi considerada de transição, para fins práticos, em função da presença de patamar de saturação bem definido. Como se pode verificar nas figuras 5.42 e 5.43, os valores de $BH_{0,5}$ de saturação para o primeiro estágio de envelhecimento ficaram compreendidos entre 32 MPa e 37 MPa, para o aço CMn, e entre 33 MPa e 37 MPa para o aço CMnCr. Com relação ao segundo estágio, os valores de saturação se situaram entre 53 MPa e 57 MPa para o aço CMn e entre 59 MPa e 63 MPa para o aço CMnCr.

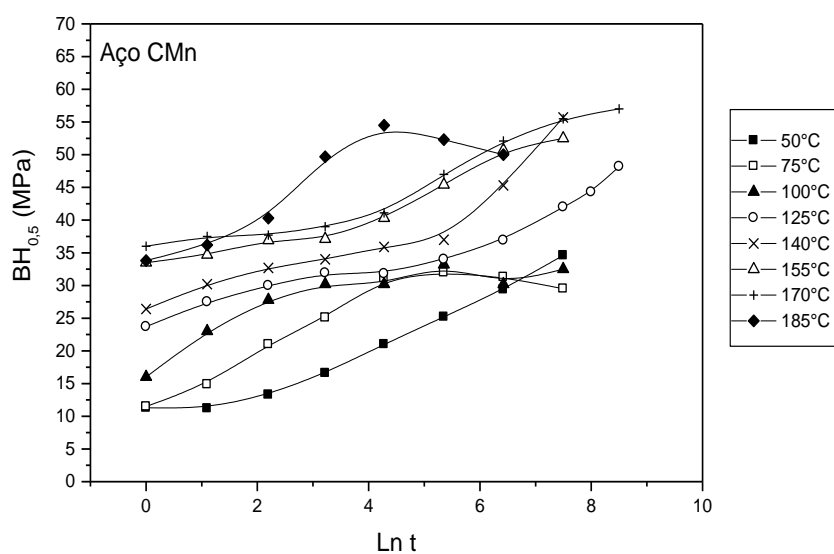


Figura 5.42 – Variação do parâmetro $BH_{0,5}$ com o tempo (em minutos) e a temperatura de envelhecimento para o aço CMn.

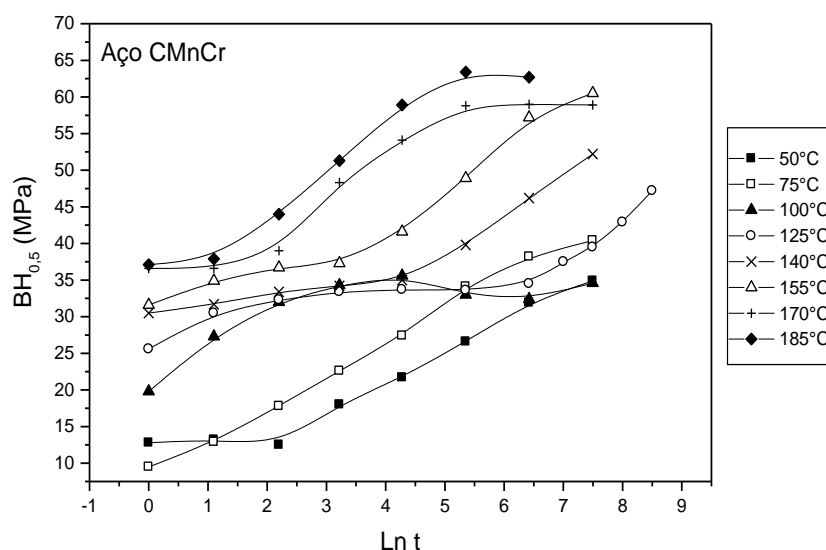


Figura 5.43 – Variação do parâmetro $BH_{0,5}$ com o tempo (em minutos) e a temperatura de envelhecimento para o aço CMnCr.

Conforme relatado na seção 3.4.5, WATERSCHOOT *et al.*⁽⁶⁶⁾ também observaram dois estágios de envelhecimento para um aço *Dual Phase* com 0,08% de carbono, 1,50% de manganês, 0,13% de silício, 0,36% de cromo e 0,21% de molibdênio. O aço, com 12% de martensita, foi submetido a um tratamento de recozimento intercrítico a 740°C por dois min e a seguir resfriado a uma taxa de 40°C/s até a temperatura ambiente. Para o primeiro estágio, foi observado um aumento no parâmetro $\Delta LE_{0,5}$ de 30 MPa, o que está de acordo com os valores de $BH_{0,5}$ aqui obtidos para os aços CMn e CMnCr. No entanto, para o segundo estágio de envelhecimento, WATERSCHOOT *et al.*⁽⁶⁶⁾ obtiveram um aumento de aproximadamente 130 MPa no valor de $\Delta LE_{0,5}$, bem superior ao encontrado neste estudo para os aços CMn e CMnCr, em torno de 20 MPa e 26 MPa, respectivamente.

Comportamento semelhante também foi observado por BLECK e BRÜHL⁽²²⁾ e BYUN *et al.*⁽⁸⁶⁾ para aços *Dual Phase*. No trabalho realizado por BLECK e BRÜHL⁽²²⁾ o aumento obtido para o valor $BH_{0,5}$ no primeiro estágio foi de aproximadamente 60 MPa. Para o segundo estágio, foi obtido, para a temperatura de 170°C e um tempo de 100 min, um aumento máximo no valor $BH_{0,5}$ de 100 MPa. Para tempos de envelhecimento superiores, observou-se uma redução do parâmetro $BH_{0,5}$ associada ao superenvelhecimento. O aço estudado por BLECK e BRÜHL⁽²²⁾ apresentava

aproximadamente 20% de martensita em sua microestrutura. No estudo de BYUN *et al.*⁽⁸⁶⁾ o primeiro estágio ocorreu para temperaturas abaixo de 150°C, com um aumento máximo de limite de escoamento de 35 MPa. O segundo estágio ocorreu entre 170°C e 230°C, com um aumento de limite de escoamento da ordem de 50 MPa. As amostras para o estudo do envelhecimento, com 18% de martensita, foram obtidas de material que foi recozido a 720°C durante 2 min e resfriado a uma taxa de 400°C/s até a temperatura ambiente.

A diferença observada entre os valores de aumento do parâmetro $BH_{0,5}$ dos aços CMn e CMnCr e os encontrados na literatura para o segundo estágio de envelhecimento pode ser explicada, pelo menos em parte, em função da quantidade de martensita formada nesses aços e do tratamento de revenimento prévio realizado (etapa de superenvelhecimento), figura 4.1. De acordo com WATERSCHOOT *et al.*⁽⁶⁶⁾, uma maior quantidade de martensita provoca um maior aumento das tensões residuais durante a transformação austenita/martensita, devido ao maior aumento de volume, o qual é levemente dependente do teor de carbono da martensita. Isso, conseqüentemente, também provoca uma maior redução de volume durante o revenimento, o que reduz significativamente as tensões residuais na ferrita, aumentando, dessa forma, o limite de escoamento. Conforme verificado por CHANG⁽⁷⁴⁾, à medida que se aumentam as temperaturas e os tempos de revenimento prévio, o efeito da martensita no aumento do limite de escoamento durante o envelhecimento é reduzido.

5.4.4. Cinética de envelhecimento

Os resultados apresentados na seção 5.4.3 serão agora utilizados para determinação dos parâmetros cinéticos que descrevem o envelhecimento após deformação dos aços estudados. O modelo empregado, conforme discutido na seção 3.2.1, 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 deslocações diminui à medida que o envelhecimento progride. A hipótese do esgotamento do soluto, originalmente proposta por HARPER⁽³⁵⁾, como uma extensão do modelo de COTTRELL e BILBY⁽²⁵⁾, resulta numa relação entre a fração envelhecida, Y , e o tempo de envelhecimento, t , expressa pela equação 3.4:

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

na qual a constante k_v é dada pela equação (3.5):

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

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 3.4, 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 da maneira como as deslocações estão arranjadas, e da forma com a qual o potencial de interação entre a deslocação 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 0,5% em tração:

$$Y = \frac{BH_{0,5,t}}{BH_{0,5,\max}}$$

na qual $BH_{0,5,t}$ é o valor BH para uma pré-deformação de 0,5% em tração após um tempo t de envelhecimento a uma dada temperatura e $BH_{0,5,\max}$ é o valor máximo atingido pelo parâmetro $BH_{0,5}$ nessa mesma temperatura.

No presente estudo, em função das características das curvas de envelhecimento obtidas, com estágios distintos de envelhecimento interagindo entre si e ausência de patamar de saturação para algumas temperaturas, em função dos tempos empregados, os valores de $BH_{0,5,\max}$ foram determinados levando-se em consideração o valor de saturação para o estágio de envelhecimento predominante ou o valor máximo obtido para uma determinada temperatura. Nas tabelas V.5 e V.6 são mostrados os valores de

$BH_{0,5,max}$ considerados nos cálculos de fração envelhecida, para os aços CMn e CMnCr, respectivamente.

Tabela V.5 – Valores de $BH_{0,5,max}$ para o primeiro, $BH_{0,5,max-I}$, e segundo, $BH_{0,5,max-II}$, estágios de envelhecimento observados para o aço CMn nas diferentes temperaturas estudadas.

Temperatura (°C)	$BH_{0,5,max-I}$ (MPa)	$BH_{0,5,max-II}$ (MPa)
50	32,0	***
75	32,0	***
100	32,0	***
125	32,0	51,0
140	34,0	59,0
155	37,1	52,5
170	***	52,7
185	***	55,5

Tabela V.6 – Valores de $BH_{0,5,max}$ para o primeiro, $BH_{0,5,max-I}$, e segundo, $BH_{0,5,max-II}$, estágios de envelhecimento observados para o aço CMnCr nas diferentes temperaturas estudadas.

Temperatura (°C)	$BH_{0,5,max-I}$ (MPa)	$BH_{0,5,max-II}$ (MPa)
50	33,0	***
75	33,0	***
100	35,6	***
125	33,7	45,0
140	34,3	52,6
155	37,3	60,5
170	***	59,0
185	***	59,4

5.4.4.1. Primeiro estágio de envelhecimento

A linearização da fração envelhecida a partir dos dados de variação do valor $BH_{0,5}$, de acordo com o procedimento descrito na seção 3.2.1, é apresentada nas figuras 5.44 e 5.45, para o primeiro estágio de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr, respectivamente.

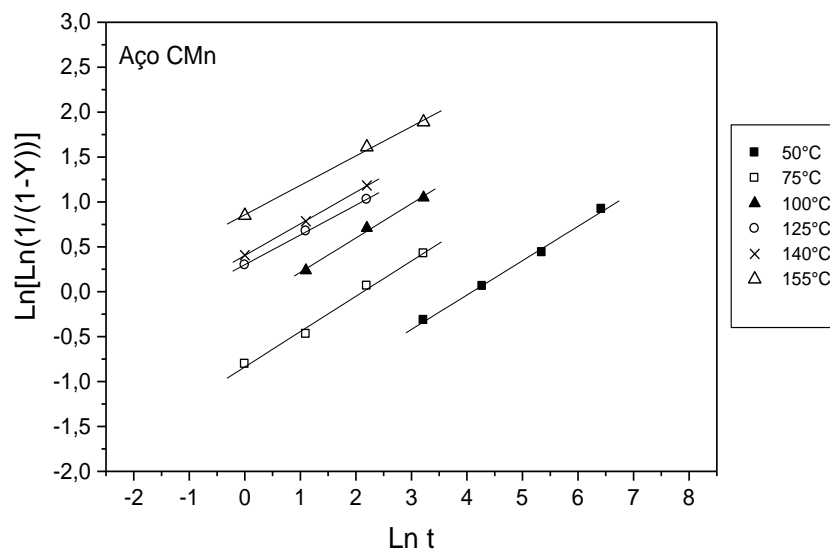


Figura 5.44 – Linearização da fração envelhecida determinada para o aço CMn pela variação do valor $BH_{0,5}$ no primeiro estágio de envelhecimento. Tempo de envelhecimento em minutos.

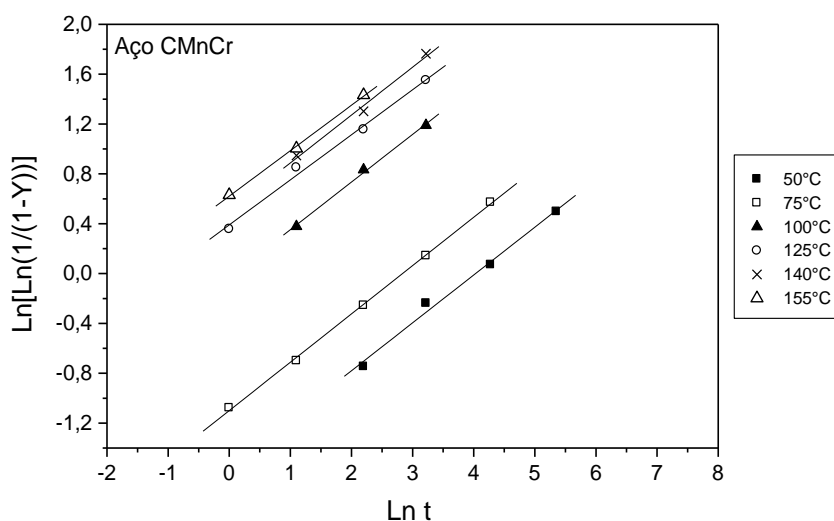


Figura 5.45 – Linearização da fração envelhecida determinada para o aço CMnCr pela variação do valor $BH_{0,5}$ no primeiro estágio de envelhecimento. Tempo de envelhecimento em minutos.

O ajuste dos pontos pelo método dos mínimos quadrados é dado pelas linhas contínuas, associadas a cada uma das isothermas. Os valores do expoente do tempo, m , e da constante de velocidade, k_v , calculados por meio desse ajuste, são apresentados na tabela V.7. Examinando os dados apresentados nessa tabela, observa-se que o valor do expoente do tempo está variando entre 0,35 e 0,39, para o aço CMn, e entre 0,36 e 0,39 para o aço CMnCr. Observa-se, também, um aumento da constante de velocidade com a elevação da temperatura de envelhecimento, conforme era esperado. Por fim, nota-se que os coeficientes de correlação, exceto a 155°C para o aço CMn, são superiores a 0,99, indicando que a equação 3.4 descreve adequadamente a variação da fração transformada com o tempo.

Tabela V.7 – Expoentes do tempo e constantes de velocidade calculados a partir da variação do valor $BH_{0,5}$ com o tempo de envelhecimento para diferentes temperaturas e coeficientes de correlação correspondentes, r^2 .

T (°C)	CMn			CMnCr		
	m	k_v (s ⁻¹)	r^2	m	k_v (s ⁻¹)	r^2
50	0,38	$2,77 \times 10^{-4}$	0,998	0,38	$2,96 \times 10^{-4}$	0,995
75	0,39	$1,98 \times 10^{-3}$	0,996	0,39	$9,79 \times 10^{-4}$	0,999
100	0,38	$10,80 \times 10^{-3}$	0,997	0,38	$15,37 \times 10^{-3}$	0,999
125	0,36	$41,72 \times 10^{-3}$	0,999	0,36	$49,09 \times 10^{-3}$	0,996
140	0,35	$52,29 \times 10^{-3}$	0,999	0,38	$61,74 \times 10^{-3}$	0,995
155	0,35	$153,42 \times 10^{-3}$	0,953	0,36	$91,58 \times 10^{-3}$	0,999

A energia de ativação do fenômeno controlador da cinética de envelhecimento pode ser calculada pela inclinação da reta obtida pelo ajuste de $\ln k_v$ com o inverso da temperatura, $-\Delta H/R$, de acordo com a equação 3.7. Dessa forma, foram obtidos para o primeiro estágio de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr valores de ΔH iguais a 67 ± 3 kJ/mol e 68 ± 7 kJ/mol, figuras 5.46 e 5.47, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com o estudo realizado por BYUN *et al.*⁽⁸⁶⁾, no qual foi obtido para o primeiro estágio de envelhecimento de um aço *Dual Phase* com 0,07% de carbono, 1,59% de manganês, 0,03% de silício e 0,006% de alumínio, para temperaturas abaixo de 150°C, uma energia de ativação de 71,06 kJ/mol.

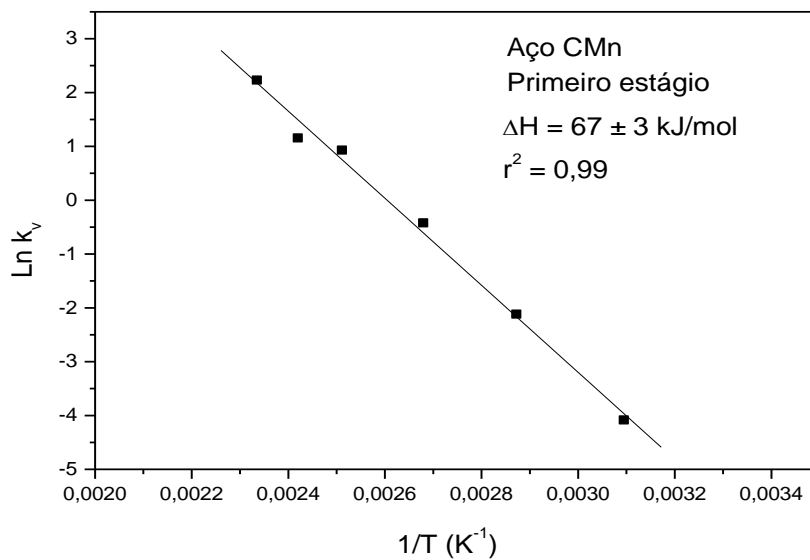


Figura 5.46 – Variação de $\ln k_v$ em função do inverso da temperatura absoluta para o primeiro estágio de envelhecimento do aço CMn.

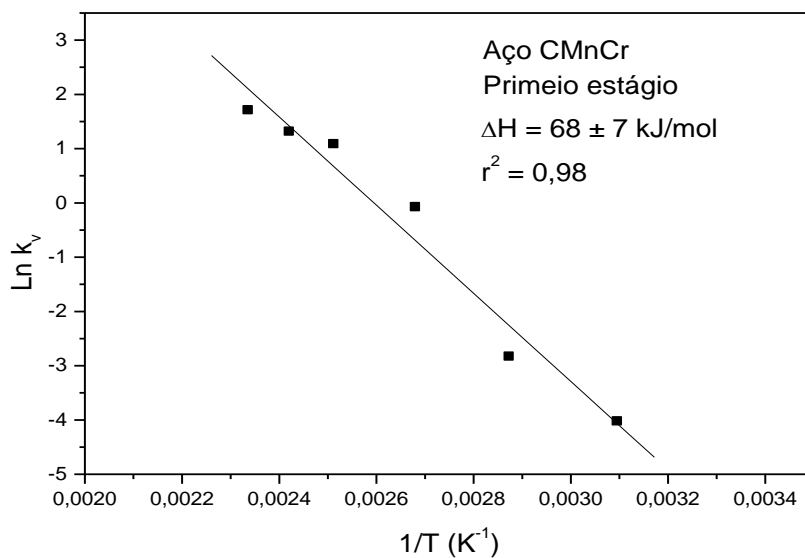


Figura 5.47 – Variação de $\ln k_v$ em função do inverso da temperatura absoluta para o primeiro estágio de envelhecimento do aço CMnCr.

Os resultados dos parâmetros cinéticos m e ΔH obtidos para o primeiro estágio de envelhecimento sugerem a interpretação do fenômeno controlador do processo em termos de ancoramento das deslocações na ferrita devido à formação de *clusters* e/ou carbonetos de transição, como o carboneto ϵ , para o qual se espera, para um processo controlado pela difusão induzida por um gradiente de concentração, uma lei cinética com $t^{1/2}$ e ΔH em torno de 70 kJ/mol⁽⁵⁴⁻⁶¹⁾. Vale ressaltar que para um processo controlado pela difusão do carbono na ferrita, para a formação de atmosferas nas deslocações, seriam esperados valores de m em torno de 2/3 e de energia de ativação entre 75 kJ/mol e 90 kJ/mol^(31, 50, 52).

De acordo com DE, VANDEPUTTE e DE COOMAN⁽⁵⁴⁾, o valor do expoente do tempo, $m \approx 1/2$, encontrado para o segundo estágio de envelhecimento de aços UBC, 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⁽⁵⁷⁾ foi encontrado um valor de m igual a $1/2$ para a formação do carboneto ϵ na forma de plaquetas nos planos (100) da ferrita. Também foi relatado por ROBERTS, AVERBACH e COHEN⁽⁵⁸⁾, 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 na qual a fração transformada (“fração envelhecida”) varia com $t^{1/2}$.

LEMENT e COHEN⁽⁸⁰⁾, analisando a cinética de revenimento da martensita devido à precipitação do carboneto ϵ , utilizando um modelo de difusão induzida por um gradiente de concentração, obtiveram um valor de expoente do tempo igual a $1/2$ para o crescimento desse carboneto em forma de placas. Esses autores também analisaram a cinética de revenimento devido à precipitação do carboneto ϵ considerando apenas o modelo de difusão induzida por um gradiente de potencial elástico. Nesse caso, eles obtiveram um valor do expoente do tempo igual a $1/3$. De acordo com LEMENT e COHEN⁽⁸⁰⁾, os dois modelos deveriam atuar simultaneamente, sendo esperado, entretanto, um predomínio do modelo baseado na difusão induzida por um gradiente de concentração à medida que se eleva a temperatura de envelhecimento.

De acordo com o que foi discutido na seção 3.2.2, a menor energia de ativação determinada para a etapa de envelhecimento controlada pela precipitação do carboneto ϵ , em relação à difusão regular do carbono na matriz ferrítica, $80 \text{ kJ/mol} \sim 86 \text{ kJ/mol}$ ⁽⁵¹⁾, pode ser explicada segundo a lei de mais rápido decréscimo de energia livre. Conforme DE, VANDEPUTTE e DE COOMAN⁽⁵⁴⁾, após a saturação das atmosferas, *clusters* de carbono começam a se formar em certos pontos nas linhas de deslocações. Esses *clusters* crescem por meio da difusão dos átomos de carbono ao longo das linhas de deslocações, uma vez que essas são trajetórias de alta difusividade. Isso cria regiões empobrecidas em carbono nas linhas de deslocações, 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 deslocações 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 nesta direção é menor⁽²⁴⁾.

Como mencionado anteriormente, não se encontrou uma descrição da cinética de envelhecimento, em termos dos parâmetros m e ΔH , para aços *Dual Phase* processados com taxas de resfriamento da ordem que foi utilizada neste estudo e revenidos antes do envelhecimento. Encontrou-se apenas um trabalho, realizado por WATERSCHOOT *et al.*⁽⁶⁶⁾, no qual são apresentados valores de expoente do tempo para o envelhecimento de aços *Dual Phase* resfriados com taxas de 40°C/s e 1000°C/s e não submetidos a revenimento durante o processamento. Nesse caso, os autores encontraram, para uma pré-deformação de 0,5% em tração, um expoente do tempo igual a $2/3$ para a temperatura de 50°C , figura 3.43, o que é um indicativo do processo de formação de atmosferas de Cottrell, durante o qual uma lei cinética com $t^{2/3} = t^{0,67}$ era esperada^(25, 31, 52, 54).

Com base nos resultados obtidos por WATERSCHOOT *et al.*⁽⁶⁶⁾, torna-se difícil uma explicação para a diferença observada entre os valores de m obtidos nos dois estudos

para o primeiro estágio de envelhecimento. Entretanto, em função do que foi discutido até o momento, é possível que a diferença no expoente do tempo observado no primeiro estágio de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr, em relação ao expoente da equação de Harper, 0,67, obtido por WATERSCHOOT *et al.*⁽⁶⁶⁾, esteja associada à migração de átomos de carbono para as deslocações durante a etapa de superenvelhecimento no recozimento contínuo, antecipando o processo de formação das atmosferas, e/ou à menor densidade de deslocações móveis na ferrita geradas nesses aços. Isso se deve basicamente à menor quantidade de martensita formada nos aços CMn e CMnCr (3% e 5%, respectivamente), resultado de taxas de resfriamento bem inferiores às aquelas utilizadas por WATERSCHOOT *et al.*⁽⁶⁶⁾, e também da menor temperabilidade desses aços. Conforme se pode inferir, quanto maior a quantidade de martensita formada (WATERSCHOOT *et al.*⁽⁶⁶⁾ obtiveram valores entre 12% e 25%) maior é a densidade de deslocações móveis geradas nas interfaces ferrita/martensita, devido à expansão de volume e à deformação cisalhante que acontecem durante a transformação da austenita no resfriamento. Dessa forma, um maior número de átomos de carbono seria necessário para ancorar essas deslocações, sendo o mecanismo controlado essencialmente pela formação de atmosferas de Cottrell ($m = 0,67$). Por outro lado, quando a densidade de deslocações é baixa e/ou o processo de difusão inicia-se ainda durante o processamento do material, a etapa de formação de atmosferas atinge a saturação rapidamente durante o tratamento de envelhecimento e os átomos de soluto que continuam migrando formam nuvens de intersticiais em torno das deslocações, dando início à formação de finos precipitados nas linhas de deslocação. Nesse caso, o mecanismo de envelhecimento é controlado pela etapa de precipitação, o que explica a obtenção de valores de expoente do tempo próximos a $\frac{1}{2}$. Vale lembrar, mais uma vez, que o raciocínio desenvolvido trata-se apenas de uma inferência e que a realização de novos estudos, utilizando técnicas de análises por microscopia eletrônica de transmissão e por atrito interno, seria fundamental para o melhor entendimento dos mecanismos envolvidos no primeiro estágio de envelhecimento de aços *Dual Phase*, em especial daqueles submetidos a tratamento de revenimento prévio.

Deve-se mencionar, ainda, que, em função dos resultados apresentados na seção 3.4.4.1, a explicação apresentada anteriormente não leva em consideração a formação de

arranjos celulares de deslocações na matriz ferrítica dos aços CMn e CMnCr, para a qual se espera uma expoente do tempo igual a $1/3$ ⁽⁴¹⁾. No modelo de COTTRELL e BILBY⁽²⁵⁾, no qual está baseada a equação de Harper, o valor do expoente do tempo decorre da hipótese de que as deslocações estão uniformemente distribuídas, na forma de segmentos retilíneos e paralelos. A fração envelhecida é então determinada pelo fluxo radial dos átomos de soluto contidos em um cilindro envolvendo a deslocação. O movimento dos átomos se dá perpendicularmente às deslocações, isto é, o fluxo é bidimensional⁽⁴¹⁾. Para um arranjo celular de deslocações, como ocorre em aços trefilados, por exemplo, o fluxo de átomos de carbono para as paredes de células deve ser unidirecional, conforme previsto por LEMENT e COHEN⁽⁸⁰⁾, e o expoente do tempo deve ser a metade do previsto para o fluxo bidimensional, supondo a mesma forma do potencial de interação. De fato, BUONO, ANDRADE e GONZALEZ⁽⁴¹⁾ observaram para aços perlíticos trefilados, com cerca de 86% de redução de área, uma lei cinética descrita pela equação de Harper com expoente do tempo igual a $1/3$, tendo associado esse comportamento à geometria do arranjo de deslocações.

5.4.4.2. Segundo estágio de envelhecimento

A linearização da fração envelhecida a partir dos dados de variação do valor $BH_{0,5}$ para o segundo estágio de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr é apresentada nas figuras 5.48 e 5.49, respectivamente.

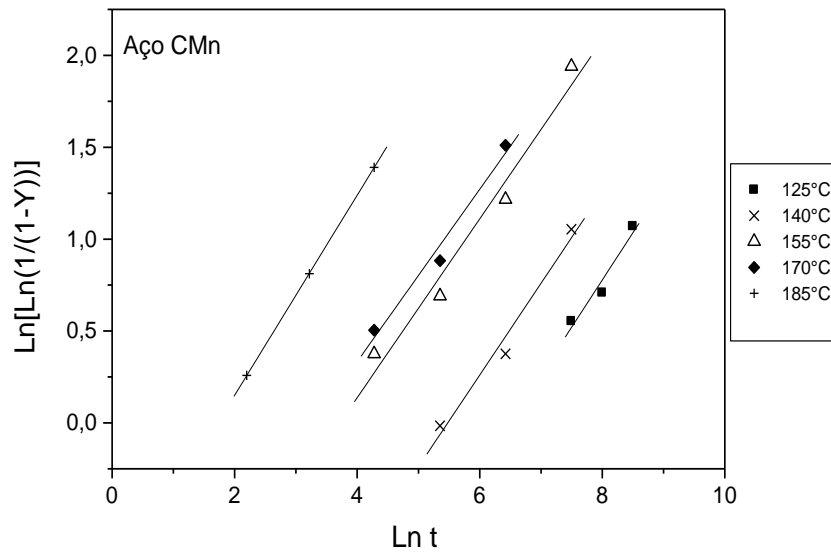


Figura 5.48 – Linearização da fração envelhecida determinada para o aço CMn pela variação do valor $BH_{0,5}$ no segundo estágio de envelhecimento. Tempo de envelhecimento em minutos.

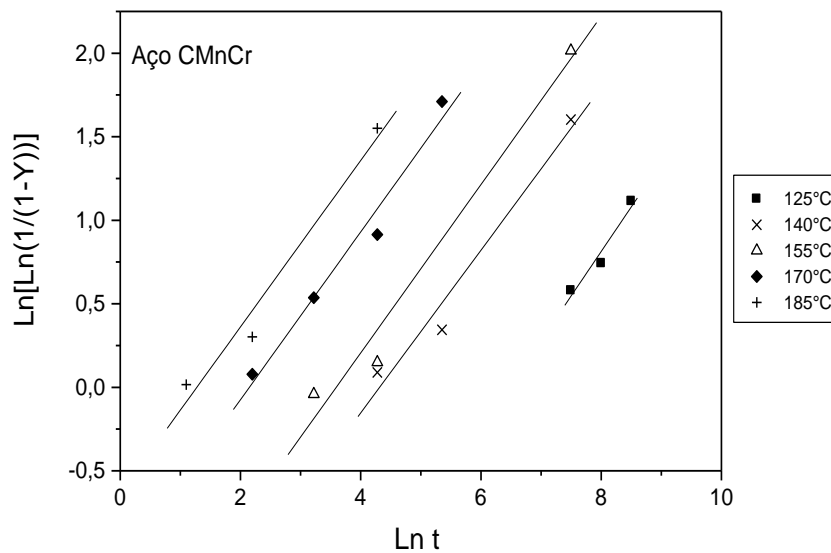


Figura 5.49 – Linearização da fração envelhecida determinada para o aço CMnCr pela variação do valor $BH_{0,5}$ no segundo estágio de envelhecimento. Tempo de envelhecimento em minutos.

Os valores do expoente do tempo, m , e da constante de velocidade, k_v , calculados por meio desse ajuste, são apresentados na tabela V.8. Examinando os dados apresentados, observa-se que o valor do expoente do tempo para o segundo estágio de envelhecimento está variando entre 0,47 e 0,54, para o aço CMn, e entre 0,49 e 0,53 para o aço CMnCr. Assim como no primeiro estágio, nota-se um aumento da constante de velocidade com a elevação da temperatura de envelhecimento e que os coeficientes de correlação são superiores a 0,95 para todas as temperaturas, indicando que a equação 3.4 também descreve adequadamente a variação da fração transformada com o tempo para essas condições.

Tabela V.8 – Expoentes do tempo e constantes de velocidade calculados a partir da variação do valor $BH_{0,5}$ com o tempo de envelhecimento, para diferentes temperaturas, e coeficientes de correlação correspondentes, r^2 .

T (°C)	CMn			CMnCr		
	m	k_v (s ⁻¹)	r^2	m	k_v (s ⁻¹)	r^2
125	0,51	$2,54 \times 10^{-5}$	0,974	0,53	$2,57 \times 10^{-5}$	0,975
140	0,50	$6,96 \times 10^{-5}$	0,988	0,49	$2,23 \times 10^{-4}$	0,985
155	0,49	$4,05 \times 10^{-4}$	0,984	0,50	$4,59 \times 10^{-4}$	0,988
170	0,47	$6,21 \times 10^{-4}$	0,989	0,50	$1,95 \times 10^{-3}$	0,987
185	0,54	$2,97 \times 10^{-3}$	1,000	0,50	$4,66 \times 10^{-3}$	0,985

Os resultados do cálculo das energias de ativação para o segundo estágio de envelhecimento, utilizando a equação 3.7 e os valores de k_v apresentados na tabela V.8, são mostrados nas figuras 5.50 e 5.51, para os aços CMn e CMnCr, respectivamente.

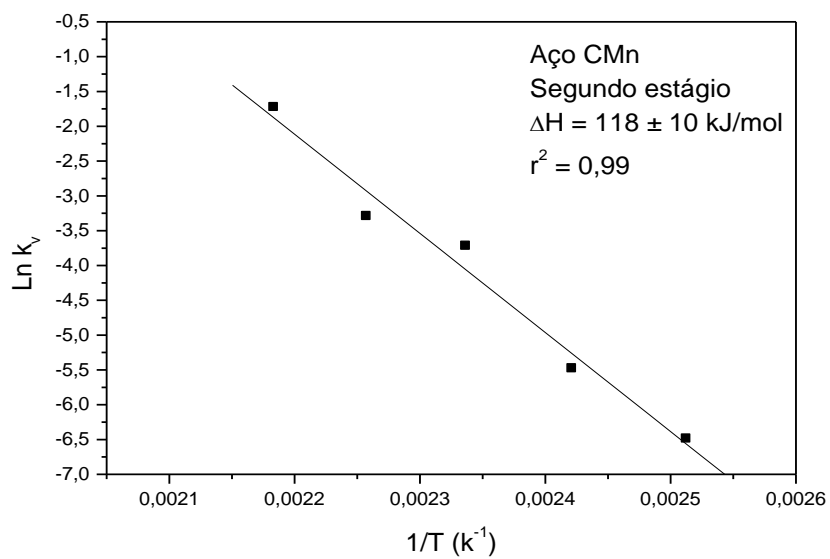


Figura 5.50 – Variação de $\ln k_v$ em função do inverso da temperatura para o segundo estágio de envelhecimento do aço CMn.

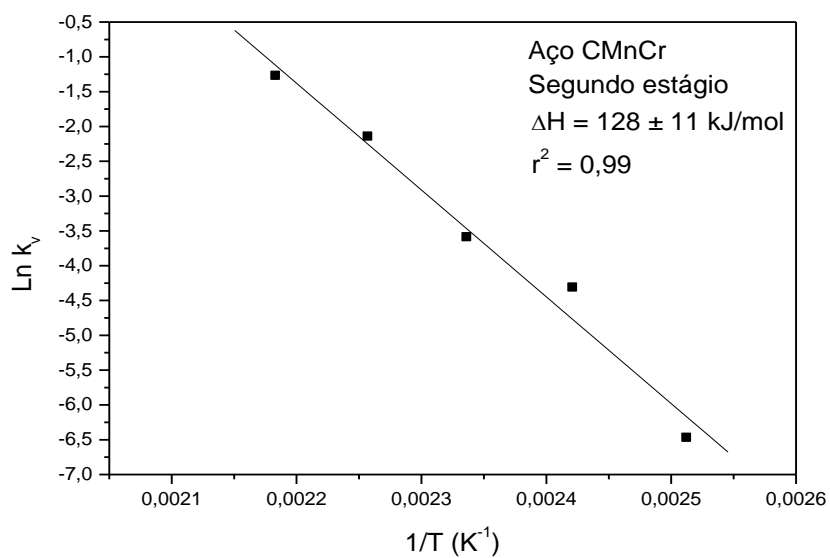


Figura 5.51 – Variação de $\ln k_v$ em função do inverso da temperatura para o segundo estágio de envelhecimento do aço CMnCr.

De um modo geral, os valores de energia de ativação obtidos para os aços CMn e CMnCr, 118 ± 10 kJ/mol e 128 ± 11 kJ/mol, respectivamente, estão de acordo com os valores relatados na literatura^(70, 81 - 83, 85, 86) para o segundo estágio de envelhecimento de aços *Dual Phase*. Além disso, esses valores são compatíveis com os resultados de energia de ativação obtidos por WATERSCHOOT, VERBEKEN e DE COOMAN⁽⁶⁸⁾ (123,8 kJ/mol) e CHENG *et al.*⁽⁶⁹⁾ (111 – 126 kJ/mol) para o estágio de precipitação de carbonetos de transição, carboneto ϵ ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$) e/ou carboneto η (Fe_2C), durante o revenimento da martensita na faixa de temperatura entre 120°C e 200°C. De acordo com SHERMAN, ELDIS e COHEN⁽⁷⁰⁾ o valor de energia de ativação encontrado para esse estágio de revenimento da martensita pode ser associado à saída de átomos de ferro, ao longo das deslocações, das regiões de *clusters*, o que permitiria uma acomodação da rede local em uma estrutura hexagonal compacta ou ortorrômbica. Segundo COHEN⁽⁸⁴⁾, o valor da energia de ativação para a difusão dos átomos de ferro ao longo das deslocações é de 134 kJ/mol. Em linha com esses resultados, uma lei cinética, segundo o modelo de Harper, com o expoente do tempo igual a $\frac{1}{2}$ também foi obtida por ROBERTS, AVERBACH e COHEN⁽⁵⁸⁾ e por LEMENT e COHEN⁽⁸⁰⁾ para a formação do carboneto ϵ durante o revenimento da martensita, baseando-se em um modelo controlado pela difusão induzida por gradiente de concentração. Portanto, em função dos valores de expoente do tempo e de energia de ativação obtidos para os aços CMn e CMnCr, pode-se associar o segundo estágio de envelhecimento desses aços à formação de carbonetos de transição durante o revenimento da martensita na faixa de temperatura entre 125°C e 185°C.

5.4.5. Influência da adição de cromo

Conforme se pode verificar nas tabelas V.7 e V.8 e nas figuras 5.46, 5.47, 5.50 e 5.51, os valores dos parâmetros m e ΔH encontrados para ambos os aços no primeiro e segundo estágios de envelhecimento não foram afetados pela adição de 0,36% de cromo. Com relação à constante de velocidade, observam-se diferenças principalmente para as temperaturas de 140°C e 170°C. Nesse caso, os aços com adição de cromo apresentaram maiores valores desse parâmetro. Como foi comentado anteriormente,

acredita-se que as variações observadas estejam mais associadas às imprecisões das medidas do valor $BH_{0,5}$ do que propriamente com a adição de 0,36% de cromo.

No que diz respeito à intensidade do efeito *Bake Hardening*, os aços CMn e CMnCr, conforme foi comentado anteriormente, apresentaram praticamente o mesmo nível de endurecimento no primeiro estágio (32 MPa a 37 MPa para o aço CMn e 33 MPa a 37 MPa para o aço CMnCr), indicando que, para a condição de pré-deformação em tração empregada (0,5%), a adição de 0,36% de cromo não resultou em redução significativa do teor de carbono em solução sólida a ponto de promover atraso ou redução dos efeitos de envelhecimento associados à formação de atmosferas de Cottrell e à formação de precipitados de transição na ferrita. Com relação ao segundo estágio, verifica-se que o aço com adição de cromo apresentou valores máximos de *Bake Hardening* ligeiramente superiores aos do aço CMn, em torno de 26 MPa e 20 MPa, respectivamente, o que, pode estar associado a uma maior quantidade de martensita no segundo constituinte do aço CMnCr.

5.4.6. Aspectos práticos relacionados ao envelhecimento

5.4.6.1. Valor *Bake Hardening*

Nas figuras 5.52 a 5.59 é mostrado o comportamento do valor $BH_{0,5}$ nos dois estágios de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr para as diferentes temperaturas estudadas. As curvas foram obtidas por meio do ajuste da equação 3.4, utilizando-se os valores de $BH_{0,5, \max}$ apresentados na tabela V.5 e V.6 e os parâmetros apresentados nas tabelas V.7 e V.8.

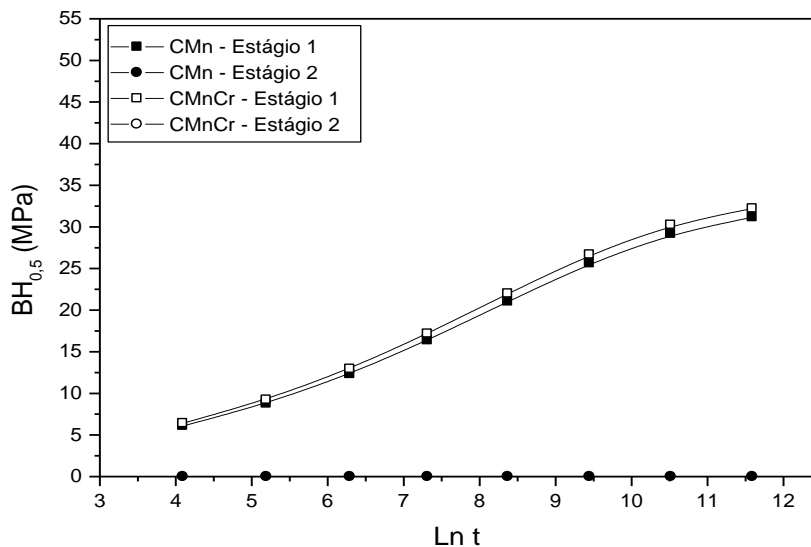


Figura 5.52 – Variação do valor $BH_{0,5}$ para os dois estágios de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr determinada por meio de ajuste da equação de Harper para a temperatura de 50°C. Tempo de envelhecimento em segundos.

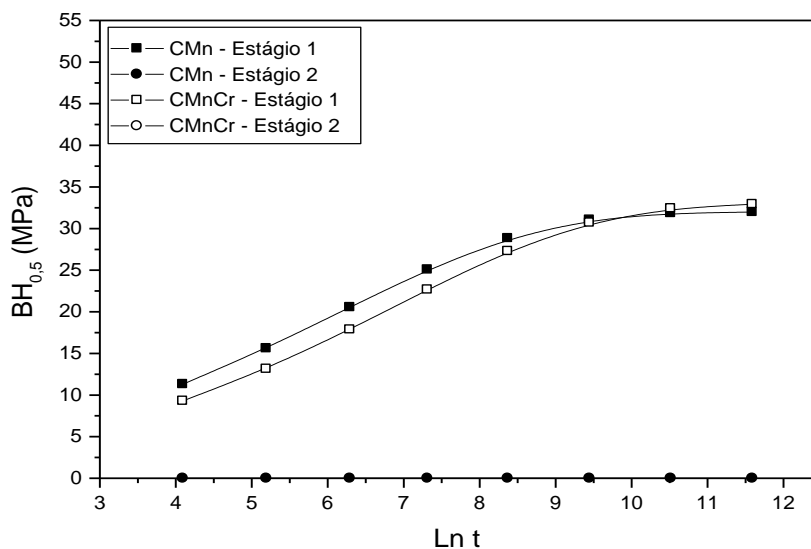


Figura 5.53 – Variação do valor $BH_{0,5}$ para os dois estágios de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr determinada por meio de ajuste da equação de Harper para a temperatura de 75°C. Tempo de envelhecimento em segundos.

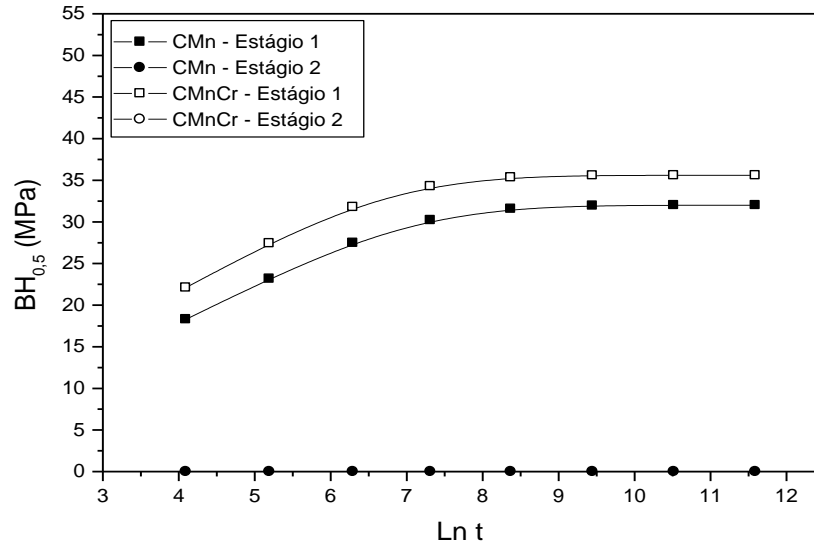


Figura 5.54 – Variação do valor $BH_{0,5}$ para os dois estágios de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr determinada por meio de ajuste da equação de Harper para a temperatura de 100°C. Tempo de envelhecimento em segundos.

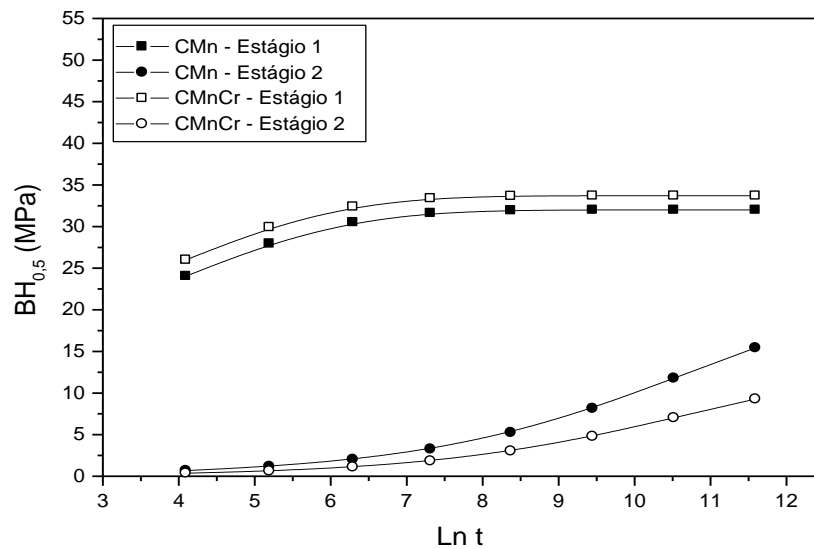


Figura 5.55 – Variação do valor $BH_{0,5}$ para os dois estágios de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr determinada por meio de ajuste da equação de Harper para a temperatura de 125°C. Tempo de envelhecimento em segundos.

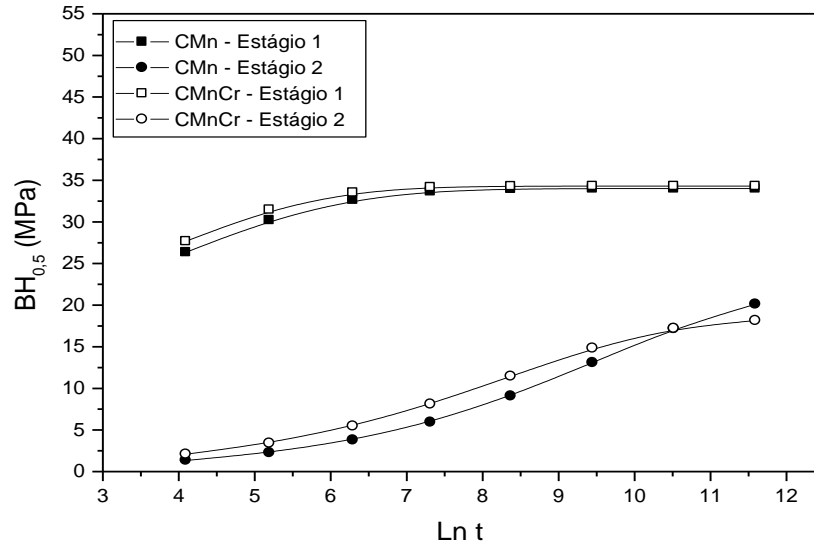


Figura 5.56 – Variação do valor $BH_{0,5}$ para os dois estágios de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr determinada por meio de ajuste da equação de Harper para a temperatura de 140°C. Tempo de envelhecimento em segundos.

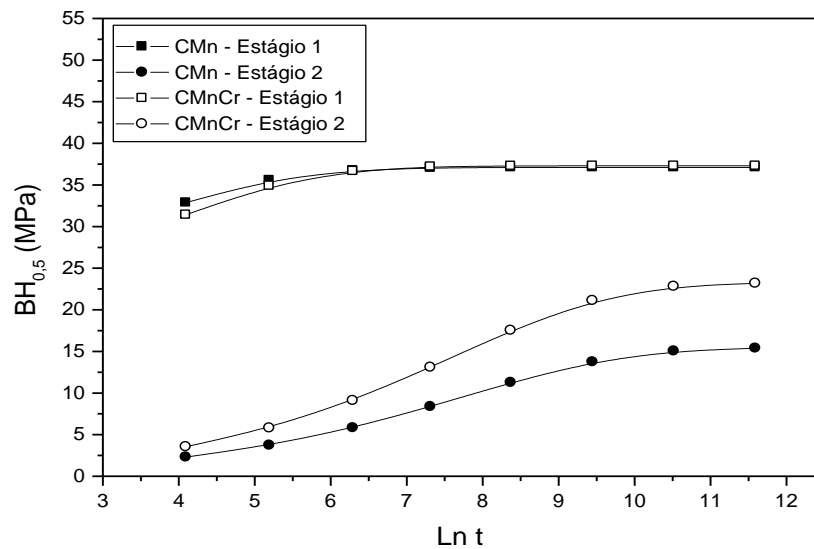


Figura 5.57 – Variação do valor $BH_{0,5}$ para os dois estágios de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr determinada por meio de ajuste da equação de Harper para a temperatura de 155°C. Tempo de envelhecimento em segundos.

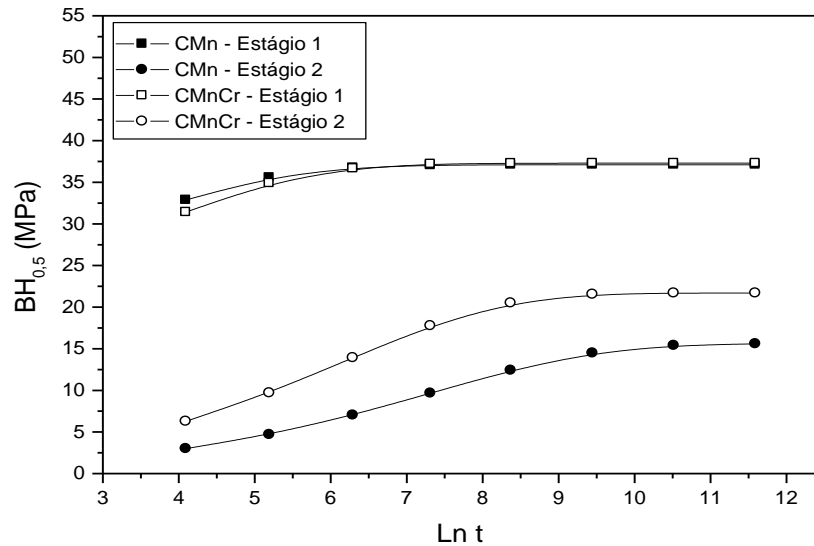


Figura 5.58 – Variação do valor $BH_{0,5}$ para os dois estágios de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr determinada por meio de ajuste da equação de Harper para a temperatura de 170°C. Tempo de envelhecimento em segundos.

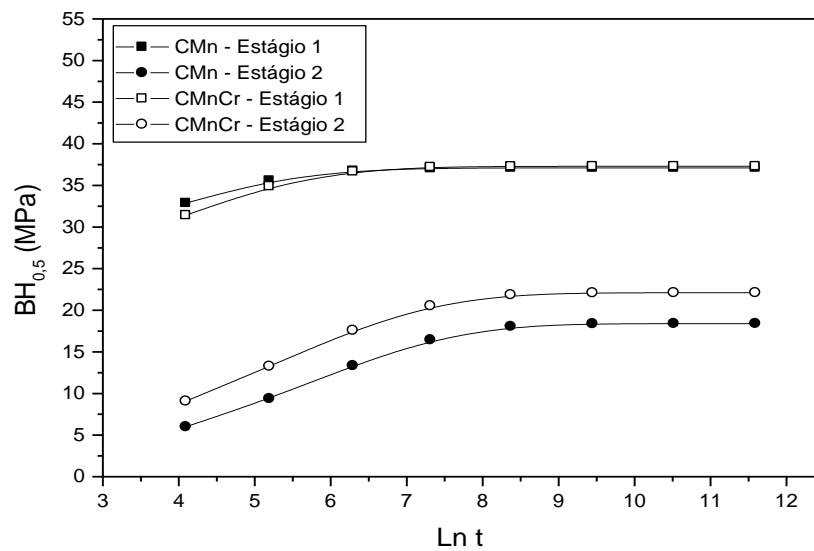


Figura 5.59 – Variação do valor $BH_{0,5}$ para os dois estágios de envelhecimento dos aços CMn e CMnCr determinada por meio de ajuste da equação de Harper para a temperatura de 185°C. Tempo de envelhecimento em segundos.

Para valores usuais de temperatura e tempo em que se realiza o tratamento de cura da pintura na linha industrial (170°C, 20 min), verifica-se que os dois aços, pré-deformados de 0,5% em tração, atendem ao valor mínimo especificado pela indústria automobilística (30 MPa). Com base nos resultados apresentados na figura 5.19, observa-se que mesmo considerando-se uma pré-deformação de 2%, que é o valor normalmente utilizado no ensaio de *Bake Hardenability*, os aços analisados também atendem com certa folga o limite requerido. Percebe-se, ainda, na figura 5.58, que esse nível de aumento de resistência pode ser obtido apenas no primeiro estágio de envelhecimento (~ 35 MPa para $\ln t = 7,313$) e que no segundo estágio é possível, para os valores de tempo e temperatura considerados, um aumento adicional máximo da ordem de 10 MPa para o aço CMn e de 18 MPa para o aço CMnCr, o que não justificaria, do ponto de vista econômico, a adição de cromo.

Com relação aos efeitos do tempo e da temperatura de tratamento, verifica-se que o aumento desses dois parâmetros, o que acarretaria redução de produtividade e aumento de custos, não resultou em ganhos expressivos no valor *Bake Hardening*, não se justificando, portanto, alteração em seus valores para a classe de aços estudada.

Com base nos resultados que foram apresentados na seção 5.4.4.2 e em função do que foi discutido na seção 3.4.5, acredita-se que o aumento da quantidade de martensita, em detrimento da bainita, seja a forma mais viável de conferir maior nível de *Bake Hardenability* aos aços estudados.

5.4.6.2. Susceptibilidade ao envelhecimento natural

Nas tabelas V.9 e V.10 são apresentados os resultados da determinação do índice de envelhecimento (AI), conforme procedimento descrito na seção 3.2.2.

Tabela V.9 – Resultados dos ensaios realizados para determinação do índice de envelhecimento para o aço CMn. $T_{8\%}$: Valor da tensão de engenharia para uma pré-deformação de 8% em tração. LE_I : valor do limite de escoamento inferior após envelhecimento.

Corpo-de-prova	$T_{8\%}$ (MPa)	LE_I (MPa)	AI (MPa)
1	428	468	40
2	424	462	38
3	418	458	40
Média	423	463	39

Tabela V.10 – Resultados dos ensaios realizados para determinação do índice de envelhecimento para o aço CMnCr. $T_{8\%}$: Valor da tensão de engenharia para uma pré-deformação de 8% em tração. LE_I : valor do limite de escoamento inferior após envelhecimento.

Corpo-de-prova	$T_{8\%}$ (MPa)	LE_I (MPa)	AI (MPa)
1	469	507	38
2	471	507	36
3	466	494	28
Média	469	503	34

Nas figuras 5.60 e 5.61 são mostradas as curvas de tração dos corpos-de-prova utilizados na determinação do parâmetro YP-EL. Conforme se observa, nenhum dos aços avaliados apresentou patamar de escoamento após o tratamento térmico a 100°C.

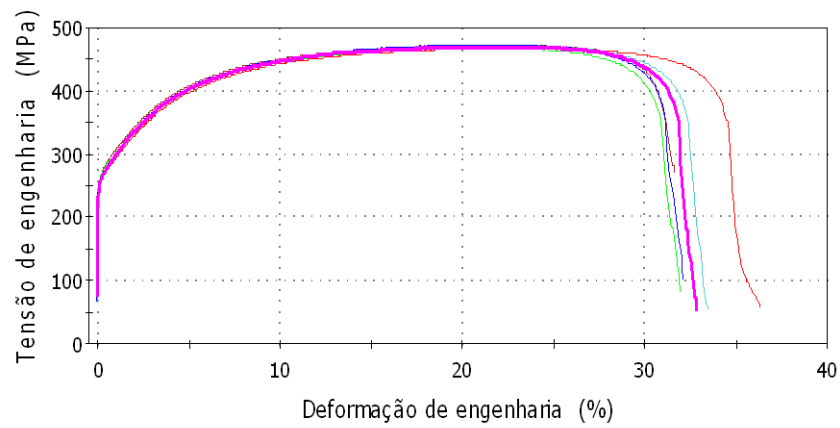


Figura 5.60 – Resultados dos ensaios de tração para determinação do parâmetro YP-EL para o aço CMn.

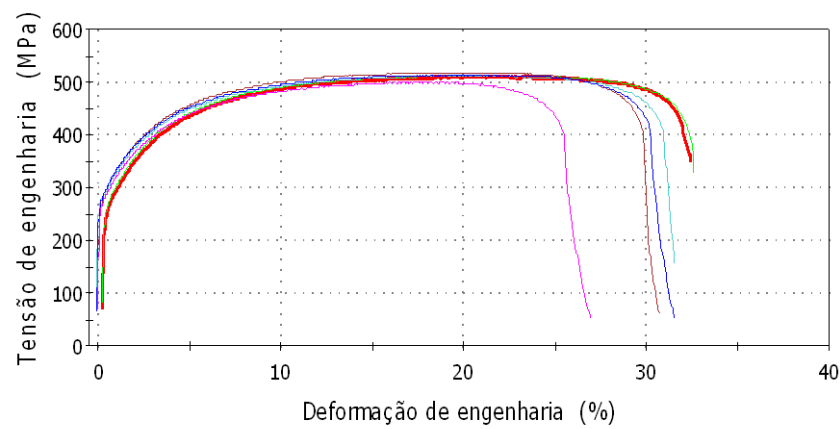


Figura 5.61 – Resultados dos ensaios de tração para determinação do parâmetro YP-EL para o aço CMnCr.

Nas figuras 5.62 a 5.65 são apresentados os valores de LE, LR, AL_T e e_L medidos em ensaio de tração em função do tempo de envelhecimento natural por um período de seis meses. Conforme é mostrado, não foram observadas, durante o período de avaliação, variações significativas nos valores desses parâmetros que pudessem ser associadas ao fenômeno de envelhecimento, lembrando que as amostras utilizadas não foram submetidas à redução de encruamento ou à pré-deformação em tração. Na figura 5.66 é apresentada, para efeito de informação, a variação da temperatura na cidade de Ipatinga durante o período de avaliação da susceptibilidade ao envelhecimento natural.

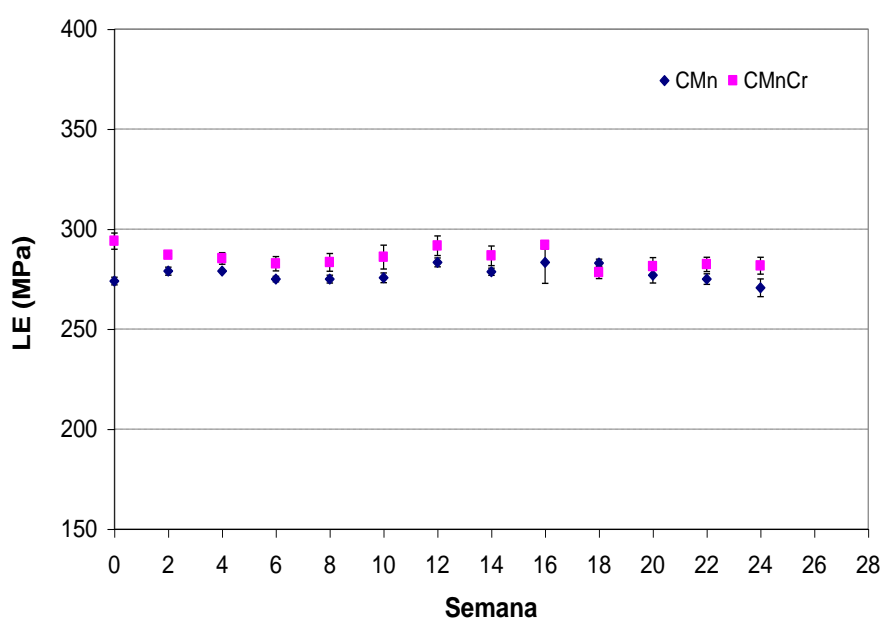


Figura 5.62 – Variação do limite de escoamento em função do tempo de envelhecimento à temperatura ambiente.

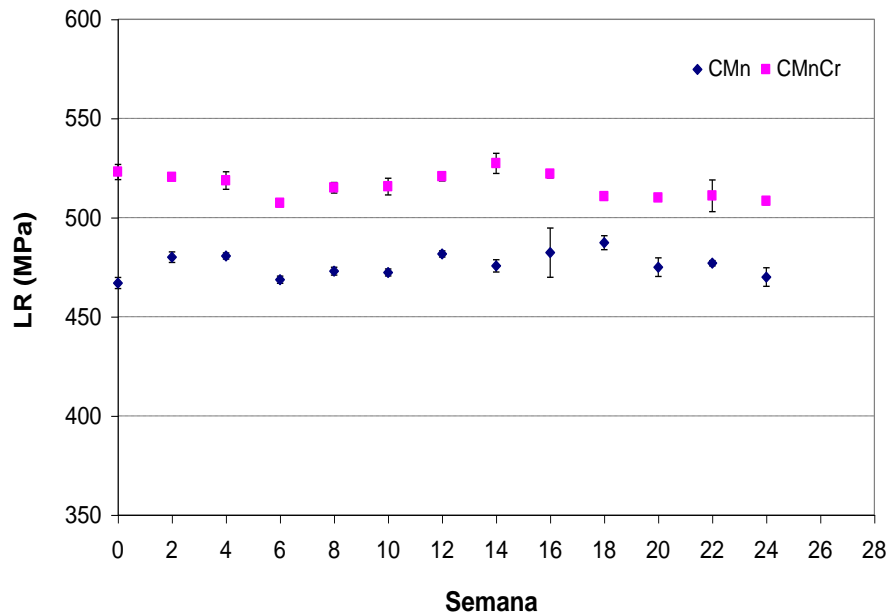


Figura 5.63 – Variação do limite de resistência em função do tempo de envelhecimento à temperatura ambiente.

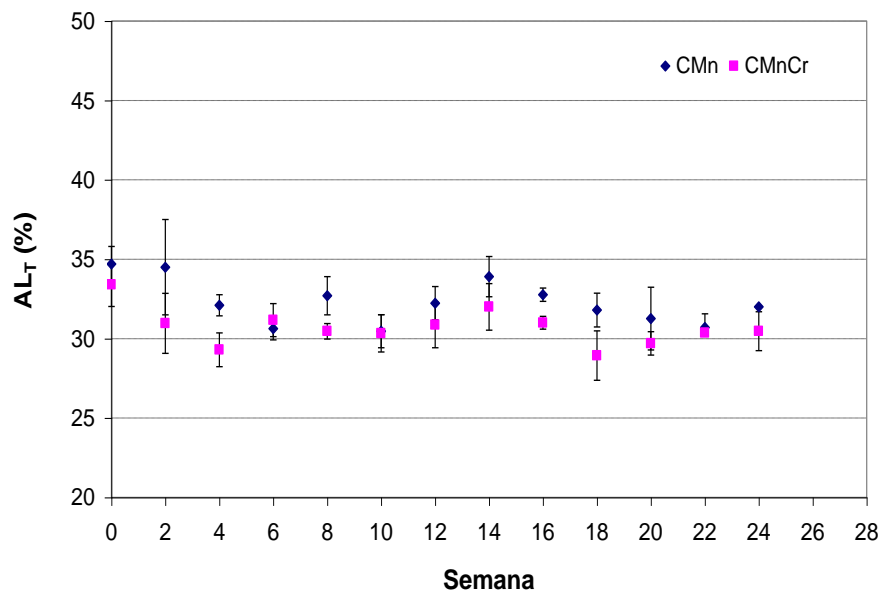


Figura 5.64 – Variação do alongamento total em função do tempo de envelhecimento à temperatura ambiente.

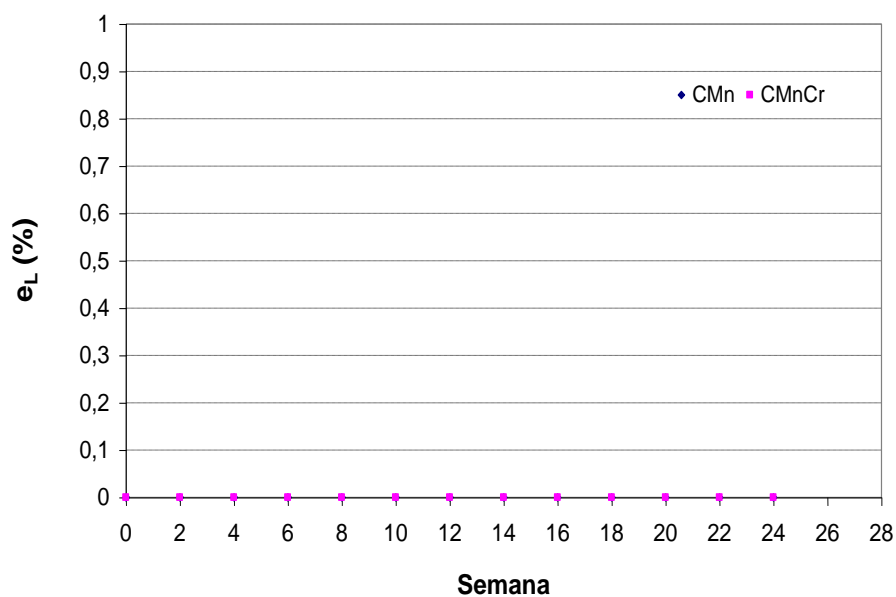


Figura 5.65 – Variação da deformação de Lüders em função do tempo de envelhecimento à temperatura ambiente.

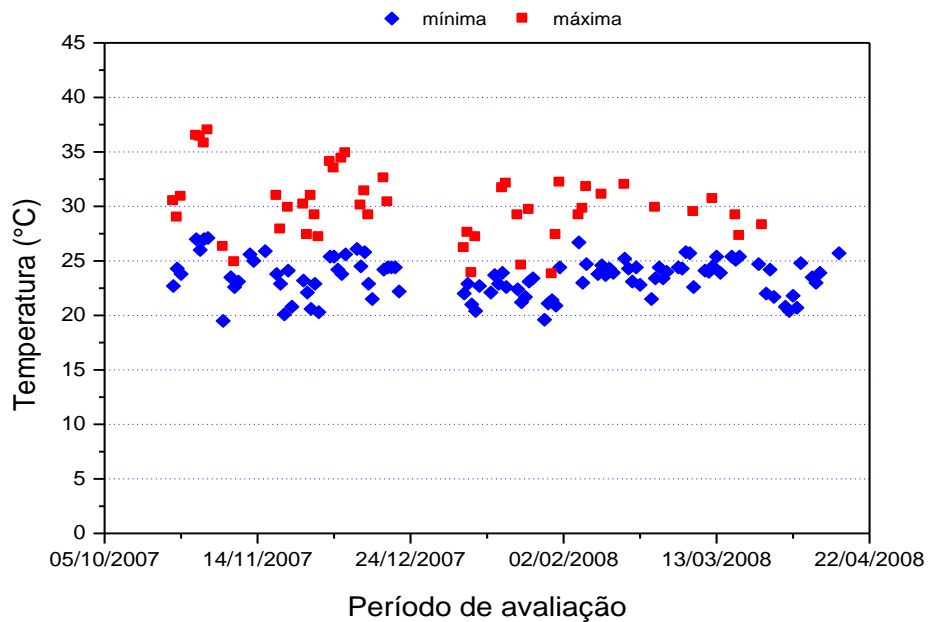


Figura 5.66 – Variação da temperatura na cidade de Ipatinga durante o período de avaliação da susceptibilidade ao envelhecimento natural. Dados fornecidos pela área de meio ambiente e urbanismo da Usiminas. Valores mínimos determinados às 08:00 h e valores máximos determinados às 15:00 h.

Comparando-se os resultados apresentados nas figuras 5.60 e 5.61 com os obtidos por MURARI, LOBO e GUIMARÃES⁽⁴⁷⁾, ver seção 3.2.2, e com base nos dados apresentados nas figuras 5.62 a 5.65, pode-se concluir que, para as condições avaliadas, os aços CMn e CMnCr são praticamente não envelhecíveis à temperatura ambiente.

Deve-se ressaltar que os valores médios de AI obtidos para os aços CMn e CMnCr estão acima do valor estabelecido por TANIKAWA, HOSOYA e KOIKE⁽⁴⁸⁾ como garantia de resistência ao envelhecimento natural para aços *Bake Hardenable* convencionais. De acordo com esses pesquisadores, os valores de AI não devem ser superiores a 30 MPa para que se tenha garantia de resistência ao envelhecimento à temperatura ambiente pelo menos por um período de 180 dias. Quando o AI é menor que 20 MPa, o aço é considerado praticamente não envelhecível.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo conduzem às seguintes conclusões:

- Foi observado, para os dois aços analisados, um aumento máximo do valor *Bake Hardening* para uma pré-deformação entre 0,5% e 1,0% em tração, o que está de acordo com outros resultados encontrados na literatura para aços *Bake Hardenable* convencionais e também para aços multifásicos. Esse resultado foi explicado em função do ancoramento mais uniforme e efetivo das deslocações para essa faixa de pré-deformação.
- Em linhas gerais, os dois aços estudados apresentaram dois estágios de aumento do valor $BH_{0,5}$ com o tempo de envelhecimento, o primeiro entre 50°C e 125°C (para tempos inferiores a 72 min para o aço CMn e 211 min para o aço CMnCr) e o segundo entre 125°C (para tempos superiores a 72 min para o aço CMn e 211 min para o aço CMnCr) e 185°C.
- Os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos para o primeiro estágio de envelhecimento nos dois aços estudados sugerem a interpretação do fenômeno controlador do processo em termos de ancoramento das deslocações na ferrita devido à formação de *clusters* e/ou carbonetos de transição, como o carboneto ϵ , para o qual se espera, para um processo controlado pela difusão induzida por um gradiente de concentração, uma lei cinética descrita pela equação de Harper com o expoente do tempo igual a $\frac{1}{2}$ e um valor da energia de ativação da ordem de 70 kJ/mol.
- A lei cinética, descrita pela equação de Harper com um expoente do tempo igual a $\frac{1}{2}$ e valores de energia de ativação de 118 ± 10 kJ/mol e 128 ± 11 kJ/mol, para os aços CMn e CMnCr, respectivamente, determinada para o segundo estágio de envelhecimento, está de acordo com a interpretação do fenômeno em termos de precipitação de carbonetos de transição, carboneto ϵ ($Fe_{2,4}C$) e/ou carboneto

η (Fe_2C), durante o revenimento da martensita na faixa de temperatura entre 120°C e 200°C .

- Os valores de expoente do tempo e de energia de ativação encontrados para os aços CMn e CMnCr no primeiro e segundo estágios de envelhecimento não apresentaram diferenças significativas que possam ser atribuídas diretamente ao acréscimo de cromo investigado, 0,36%.
- Verificou-se, para as condições analisadas, que os dois aços investigados são praticamente não envelhecíveis à temperatura ambiente.

CAPÍTULO 7: CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS E RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Neste estudo foi feita a caracterização dos estágios de envelhecimento de aços *Dual Phase* de baixa resistência mecânica processados via recozimento contínuo. Com isso, foi possível obter informações que contribuirão para a otimização do ganho de resistência devido à cura da pintura e ajudarão a consolidar a participação dessa classe de aços no setor automobilístico. Do ponto de vista acadêmico, a determinação da lei cinética e da energia de ativação possibilitou um avanço na identificação dos mecanismos de envelhecimento de aços *Dual Phase*, em especial os de baixa resistência mecânica submetidos a revenimento prévio, para os quais ainda não havia uma descrição da cinética de envelhecimento.

CAPÍTULO 8: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se, como uma forma de contribuição para trabalhos futuros, o aprimoramento/desenvolvimento de técnicas para caracterização quantitativa de microconstituintes em aços multifásicos, ressaltando-se que a literatura consultada é pobre em detalhes sobre as técnicas de caracterização quantitativa utilizadas.

Sugere-se o estudo, via dilatométrica, do revenimento da martensita formada em aços *Dual Phase* da classe de 250/450 MPa de resistência mecânica durante tratamento de superenvelhecimento, típico de linhas de recozimento contínuo, visando à identificação dos mecanismos envolvidos e sua influência numa posterior etapa de envelhecimento durante a cura da pintura.

Recomenda-se a realização de estudos, utilizando microscopia eletrônica de transmissão, de maneira a descrever de forma definitiva a evolução da densidade e distribuição das deslocções com a pré-deformação, objetivando esclarecer o efeito deste parâmetro no valor BH. Recomenda-se, ainda, a determinação da variação do teor de carbono com o tempo e a temperatura de envelhecimento, por atrito interno, bem como a medida da energia de ativação por meio desta técnica, visando ao melhor entendimento dos mecanismos envolvidos no primeiro estágio de envelhecimento de aços *Dual Phase*, em especial daqueles submetidos a tratamento de revenimento prévio.

Recomenda-se, para o tipo de aço em questão, o estudo de ciclos alternativos de recozimento contínuo, com ênfase na etapa de encharque, visando otimizar a formação de martensita.

Sugere-se, também, a realização de estudos visando à identificação dos efeitos das frações dos constituintes martensita e bainita na intensidade do fenômeno de envelhecimento após deformação, assim como nos parâmetros cinéticos que controlam o fenômeno.

Por fim, recomenda-se, para o tipo de aço em questão, que a análise da susceptibilidade ao envelhecimento natural seja feita considerando-se também o parâmetro YP-EL e que novos estudos sejam realizados, contemplando a aplicação de passe de encruamento, visando relacionar a ocorrência de envelhecimento natural com os parâmetros AI e YP-EL para diferentes classes e graus de resistência de aços destinados à indústria automobilística.

CAPÍTULO 9: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) SUÁREZ, R. ; BONET, J. S.; GÁLVEZ, J. A.; BARRÓN, V.; PÉREZ, E. Ultra High Strength Steels Hot Rolled and Cold Rolled Hot Dip Galvanized. 43RD MWSP CONF. PROC., ISS, VOL. XXXIX, p. 435-448, 2001.
- 2) MURARI, F. D.; MEYER, L. C. O.; ROCHA, R. O. Estudo para a unificação de siglas de aço DP590 nas espessuras de 1,20 e 2,00 mm processados via CAPL. Relatório final de estudo de P&D da Usiminas, PPPC6322, U-IGD, maio de 2008.
- 3) SPEICH, G. R. Dual Phase steels. Metals Handbook 10. Ed. Metals Park: ASM, v. 1: Properties and Selection: Irons, Steels and High-Performance Alloys, p. 424-429, 1990.
- 4) SENUMA, T. – Physical Metallurgy of Modern High Strength Steel Sheets. ISIJ International, Vol. 41, No. 6, p. 520-532, 2001.
- 5) LLEWELLYN, D. T.; HILLIS, D. J. Dual Phase Steels. Review. Ironmaking and Steelmaking. Vol. 23, N° 06, p. 471-478, 1996.
- 6) MORROW, J. W.; TITHER, G.; BUCK, R. M. Intercritically Annealed Dual Phase Steels for Automotive Applications. Formable HSLA and Dual Phase Steels, TMS-AIME, Chicago, IL, p. 151-166, october 1977.
- 7) FURUKAWA, T.; MORIKAWA, H.; TAKECHI, H.; KOYAMA, K. Process Factors for Highly Ductile Dual Phase Sheet Steels. Structure and Properties of Dual Phase Steels, AIME, New York, NY, p. 281-303, 1979.
- 8) PRADHAN, R. Metallurgical Aspects of Quenched and Tempered *Dual Phase* Steels Produced via Continuous Annealing. Bethlehem Steel Corporation. p. 297-317, 1984.
- 9) IRIE, T.; SATOH, S.; HASHIGUCHI, K.; TAKAHASHI, I.; HASHIMOTO, O. Metallurgical Factors Affecting the Formability of Cold-Rolled High Strength Steel Sheets. Transactions ISIJ, Vol. 21, p. 793 – 801, 1981.
- 10) SPEICH, G. R. Physical Metallurgy of Dual-Phase Steels. Fundamentals of Dual Phase Steels. The Metallurgical Society of AIME, Chicago, p. 3-45, february 1981.

- 11) TRAI NT S., WERNER, E. A.; PICHLER, A. Microstructure-Properties Relationships for Dual Phase and Multiphase Steel Strip. 41st MWSP CONF. PROC., ISS, VOL. XXXVII, p. 25-35, 1999.
- 12) RIGSBEE, J. M.; VANDERAREND, P. J. Laboratory Studies of Microstructures and Structure-Property Relationships in Dual Phase HSLA Steels. Formable HSLA and Dual Phase Steels, TMS-AIME, Chicago, IL, p. 56-86, october 1977.
- 13) FARAL, O. M.; HOURMAN, T. Influence of Continuous Annealing on Dual Phase and TRIP Steels for Automotive Application. 41st MWSP CONF. PROC, ISS, VOL. XXXVII, p. 253-263, 1999.
- 14) BHATTACHARYA, D.; FONSTEIN, N.; GIRINA, O.; GUPTA, I.; YAKUBOVSKY, O. A Family of 590 MPa, Advanced High Strength Steels with Various Microstructures. 45th MWSP Conference Proceedings, Vol. XLI. MS&T, 2003.
- 15) PICHLER, A.; HRIBERNING, G.; TRAGL, E.; ANGERER, R.; RADLMAYR, K.; SZINYUR, J.; TRAI NT, S.; WERNER, E.; STIASZNY, P. Aspects of the Production of Dual Phase and Multiphase Steel Strips. 41st MWSP CONF. PRC., ISS, VOL. XXXVII, p. 37-60, 1999.
- 16) TOBIYAMA, Y., OSAWA, K., HIRATA, M. Development of 590 MPa Grade Galvannealed Sheet Steels with *Dual Phase* Structure. Kawasaki Steel Technical Report, n° 42, p. 19-23, may 2000.
- 17) MATSUOKA, T., YAMAMORI, K. Metallurgical Aspects in Cold Rolled High Strength Steel Sheets. Metallurgical Transactions, vol. 6A, n. 8, p. 1613-1622, august 1975.
- 18) MURARI, F. D.; PEREIRA, J. F. B.; MELO, T. M. F.; COSTA, F. S.; BARRADO, F. S. Desenvolvimento de Aço *Dual Phase* da Classe 400/700 Laminado a Frio. Relatório final de estudo de P&D da Usiminas, PPPP3927, IGD, julho de 2004.
- 19) THIRION, J. L.; HOURMAN, T.; CORNETTE, D. Press Forming of Dual Phase High Strength Steels for Autobody Structural Members Parts. 40TH MWSP CONF. PROC., ISS, p. 35 – 45, 1998.
- 20) MURARI, F. D.; MELO, T. M. F.; CASTRO, I. Desenvolvimento de Aço Dual Phase da Classe 250/450 Processado via CAPL. Relatório final de estudo de P&D da Usiminas, PPPP4504, IGD, fevereiro de 2006.
- 21) 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.

- 22) BLECK, W.; BRÜHL, S. Bake Hardening Effects in Advanced High Strength Steels. In: New Developments on Metallurgy and Applications of High Strength Steels. International Conference. Buenos Aires, may 2008.
- 23) KRIEGER, M.; JANECEK, M.; ESTRIN, Y. Bake Hardening Behaviour of Two Cold Rolled Dual Phase Steels Subjected to Advanced Galvanising Processing Routes. In: 3rd Int. Conf. on Thermo-Mechanical Processing of Steels, Padua, september 2008.
- 24) LESLIE, W. C. The Physical Metallurgy of Steels. Mc Graw-Hill. New York, NY, 396p, 1982.
- 25) 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.
- 26) 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).
- 27) REED-HILL, R. E.; ABBASCHIAN, R. Physical Metallurgy Principles. 3rd ed. PWS-Kent Co., 1992, 926p.
- 28) BAIRD, J. D. The Effects of Strain Ageing Due to Interstitial Solutes on the Mechanical Properties of Metals. Metallurgical Review 149, Institute of Metals, Iron and Steel Institute, Institute of Metallurgists, p. 1-18, 1971.
- 29) 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.
- 30) OBARA, T.; SAKATA, K.; NISHIDA, M.; IRIE, T. Kawasaki Steel Technical Report. No 12, p. 25-35, 1985.
- 31) 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.
- 32) SOENEN, B.; DE, A. K.; VANDEPUTTE, S.; DE COOMAN, B. C. Competition Between Grain Boundary Segregation and Cottrell Atmosphere formation during Static Strain Aging in Ultra Low Carbon Bake Hardening Steels. Acta Materialia, 52, p. 3483-3492, 2004.

- 33) 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.
- 34) WILSON, D. V.; RUSSEL, B. The Contribution of Precipitation to Strain Ageing in Low Carbon Steels. *Acta Metallurgica*, 8, p. 468-79, 1960.
- 35) HARPER, S. *Phys. Rev.*, vol. 83, p. 709-12, 1951. *Op. CIT. Ref. 41.*
- 36) HAM, F. S. Stress-Assisted Precipitation on Dislocations. *Jornal Applied Physics*, vol. 30, p. 915-26, 1959.
- 37) BULLOUGH, R.; NEWMAN, R. C. The Kinetics of Migration of Point Defects to Dislocations, AERE, HASWELL-Berkshire, p. 26-31, 1969. *Op. CIT. Ref. 41.*
- 38) KAMBER, K.; KEEFER, D.; WERT, C. *Acta Metall.*, vol. 9, p. 403-14, 1961. *Op. CIT. Ref. 41.*
- 39) BAIRD, J. D. Strain Aging of Steel - A Critical Review. *Iron and Steel*, vol. 36, p. 368-374, 1963.
- 40) BURKE, J. *The Kinetics of Phase Transformation in Metals*, Pergamon Press, London, 179p. *Op. CIT. Ref. 41.*
- 41) BUONO, V. T. L.; ANDRADE, M. S.; GONZALEZ, B. M. Kinetics of Strain Aging in Drawn Pearlitic Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Volume 29A, p. 1415-1423, May 1998.
- 42) 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.
- 43) DAVIES, G. M.; THOMPSON, S. J. A. Cooperative Development Shapes Future for Automotive Steels. *Steel Times*, p. 180-206, 1988.
- 44) ELSEN, P.; HOUGARDY, H. P. On the Mechanism of Bake Hardening. *Steel Research*, Vol. 64, No. 8/9, p. 431-436, 1993.
- 45) HANCE, B. M., LINK, T. M., HOYDICK, D. P. Bake Hardenability of Multiphase High-Strength Sheet Steels. 45th MWSP Conference Proceedings, vol. XLI, 2003.

- 46) 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.
- 47) MURARI, F. D.; LOBO, A. R.; GUIMARÃES, G. W. Susceptibilidade ao envelhecimento de aços BH180 e BH210 produzidos via CGL. Relatório final de estudo de P&D da Usiminas, PAMG6335, U-IGD, março de 2008.
- 48) TANIKAWA, K.; HOSOYA, Y.; KOIKE, T. Strain Aging Properties of Extra-low Carbon Bake Hardenable Cold Rolled Steel Sheets – NKK Technical Review, número 72, p. 33-38, 1995.
- 49) KOZESCHNIK, E.; BUCHMAYR, B. A Contribution to the Increase in Yield Strength During the Bake Hardening Process. *Steel Research*, Vol. 68, No. 5, p. 224-230, 1997.
- 50) 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.
- 51) WERT, C. A. *Phys. Rev.* 79, p. 601-605, 1950. *Op. CIT. Ref. 31.*
- 52) 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.
- 53) WERT, C.; ZENER, C. *Phys. Rev.*, 76, 1169, 1949. *Op. CIT. Ref. 52.*
- 54) 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.
- 55) ABE, H.; SUZUKI, T. Thermoelectric Power versus Electrical Conductivity Plot for Quench-ageing of Low-Carbon Aluminium-Killed Steel. *Transactions ISIJ*, Vol. 20, p. 690-695, 1980.
- 56) DOREMUS, R. H. *Trans. Met. Soc. AIME*. 218, 596, 1960. *Op. CIT. Ref. 54.*
- 57) ZENER, C. J. *Appl. Phys.* 20, 1950. *Op. CIT. Ref. 54.*
- 58) ROBERTS, C.S.; AVERBACH, B. L.; COHEN, M. *Trans. ASM*. 45, 576, 1953. *Op. CIT. Ref. 54.*

- 59) 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.
- 60) 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.
- 61) AARON, H. B.; KOTLER, G. R. Second Phase Dissolution. Metallurgical Transactions, vol. 2, p. 393-408, february 1971.
- 62) TAPASA, K.; OSETSKY, Y. N.; BACON, D. J. Acta Mater. Vol. 55, p.93, 2007. *Op. CIT. Ref. 21.*
- 63) RUBIANES, J. M.; ZIMMER, P. Rev. Métall. Cah. Inf. Tech., p. 99-109, 1996. *Op. CIT. Ref. 50.*
- 64) PERELOMA, E. V.; BATA, V.; SCOTT, R. I.; SMITH, R. M. Effect of Cr on Strain Ageing Behaviour of Low Carbon Steel. Materials Science Forum, Vols. 539-543, p. 4214-4219, 2007.
- 65) PERELOMA, E. V.; TIMOKHINA, I. B.; JONAS, J. J.; MILLER, M. K. Fine Scale Microstructural Investigations of Warm Rolled Low Carbon Steels With and Without Cr, P and B additions. Acta Materialia, Vol. 54, p. 4539-4551, 2006.
- 66) WATERSCHOOT, T.; DE, A. K.; VANDEPUTTE, S.; DE COOMAN, B. C. Static Strain Aging Phenomena in Cold-Rolled Dual-Phase Steels. Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. 34A, p. 781-791, march 2003.
- 67) TANAKA, T.; NISHIDA, M.; HASHIGUCHI, K.; KATO, T. In Structure and Properties of Dual Phase Steels, AIME, New York, NY, p. 221-41, 1979.
- 68) WATERSCHOOT, T.; VERBEKEN, K.; DE COOMAN, B. C. Tempering Kinetics of the Martensitic Phase in DP Steel. ISIJ International, vol. 46, n. 1, p. 138-146, 2006.
- 69) CHENG, L.; BRAKMAN, C. M.; KOREVAAR, B. M.; MITTEMEIJER, E. J. The Tempering of Iron-Carbon Martensite; Dilatometric and Calorimetric Analysis. Metallurgical Transactions A, Vol. 19A, p. 2415-25, october 1988.
- 70) SHERMAN, A. M.; ELDIS, G. T.; COHEN, M. The Aging and Tempering of Iron-Nickel-Carbon Martensites. Metallurgical Transactions A. Vol. 14A, p. 995-1005, 1983.

- 71) BHADESHIA, H. K. D. H. Bainite in Steels. Tempering of Bainite. 2nd ed. Cambridge: IOM Communications Ltd, 2001. 454p.
- 72) IRVINE, K. J.; PICKERING, F. B.; HESELWOOD, W. C.; ATKINS, M. JISI, Vol. 195, p. 54-67, 1957. *Op. CIT. Ref. 71*.
- 73) BUSH; M. E.; KELLY, P. M. Acta Metall., Vol. 19, p. 1363-1371, 1971. *Op. CIT. Ref. 71*
- 74) CHANG, P. H. Effects of Prior Tempering on the Strain Aging of A Continuously Annealed 0,05% C Dual Phase Steel. Scripta Metallurgica. Vol. 17, p. 1009-1014, 1983.
- 75) SPEICH, G. R.; SCHWOEBLE, A. J.; HUFFMAN, G. P. Tempering of Mn and Mn-Si-V Dual Phase Steels. Metallurgical Transactions A. Vol. 14, p. 1079-87, june 1983.
- 76) JEONG, W. C. Effect of Prestrain on Aging and Bake Hardening of Cold Rolled, Continuously Annealed Steel Sheets. Metallurgical and Materials Transactions A. Volume 29A, p.463-467, february, 1998.
- 77) TIMOKHINA, I. B.; HODGSON, P. D.; PERELOMA, E. V. Transmission Electron Microscopy Characterization of the Bake Hardening Behaviour of Transformation Induced Plasticity and Dual Phase Steels. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 38A, p. 2442-2454, October 2007.
- 78) SAMEK, L.; DE MOOR, E.; PENNING, J.; SPEER, J. G.; DE COOMAN, B. C. Static Strain Aging of Microstructural Constituents in Transformation-Induced-Plasticity Steel. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 39A, p. 2542-2554, November 2008.
- 79) HOLLOMON, J. M.; JAFFE, L. D. Trans. AIME. Vol. 162, p. 223, 1945. *Op. CIT. Ref. 66*.
- 80) LEMENT, B. S.; COHEN, M. A Dislocation Attraction Model for the First Stage of Tempering. Acta Metallurgica, Vol. 4, p. 469-476, September 1956.
- 81) PANDA, A. K.; GANGULY, R. I.; MISRA, S. Studies on Kinetics of Strain Ageing in Nb, Ti, V-Bearing HSLA Steels and a Dual Phase Steel. Steel research, Vol. 63, No. 3, p. 131-136, 1992.
- 82) HIMEL, L.; GOODMAN, K.; HAWORTH, W. L. Strain-Aging in a Dual Phase Steel Containing Vanadium. Fundamentals of Dual-Phase Steels. The Metallurgical Society of AIME, Chicago, p. 305-313, february 1981.

- 83) DAVIES, R. G. Early Stages of Yielding and Strain Aging of a Vanadium-Containing Dual Phase Steel. *Metallurgical Transactions A*. Vol. 10A, p. 1549-1555, 1979.
- 84) COHEN, M. *Trans. J. I. M.*, Vol. 11, p. 145-51, 1970. *Op. CIT. Ref. 59*.
- 85) TALONEN, J.; NENONEN, P.; HÄNNINEN, H. Static Strain Ageing of Cold-Worked Austenitic Stainless Steel. *Steels Grips*. Vol. 2, p. 113-121, 2004.
- 86) BYUN, Y. S.; KIM, S.; KIM, S. J. Yielding and Strain Aging Behaviors of an Fe-0,07C-1,6Mn Dual Phase. *Transactions ISIJ*. Vol. 24, p. 372-378, 1984.
- 87) MURARI, F. D.; MELO, T. M. F. Estudo da cinética de envelhecimento de aços Dual Phase de baixa resistência mecânica. Relatório parcial de estudo de P&D da Usiminas, PPVP5725, -U-IGD, setembro de 2006.
- 88) MELO, T. M. F. Desenvolvimento de técnicas de análise quantitativa de fases em aços multiconstituídos usando o sistema Axiovision da U-IDP. Relatório final de estudo de P&D da Usiminas, PALK6413, U-IGD, fevereiro de 2008.
- 89) SL-3900-Q-8PR0043. Determinação de tamanho de grão em materiais bifásicos. Unidade emissora U-IGD, Usiminas. 1994.
- 90) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. ASTM A-370 – 97a; Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products.
- 91) LUCTH, O. A.; PEREIRA, J. F. B, PINHEIRO, A. S. Desenvolvimento de aços Dual Phase nos graus 590 e 980 produzidos via recozimento contínuo. Relatório final de estudo de P&D da Usiminas, PPVP0362, U-IGD, dezembro de 1998.
- 92) ANDREWS, K. W. Empirical Formulae for the Calculation of Some Transformation Temperatures. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 203, Part 7, p. 721-727, July 1965.
- 93) NAYLOR, D. J.; COOK, W. T. Constitution and Properties of Steels. *Material Science and Technology*, Vol. 7, p. 433, 1991.
- 94) PEREIRA, J. F. B.; MELO, T. M. F.; FIGUEIREDO, P. Uso de Aços de Média/Alta Resistência (BH e Isotrópico) em Substituição ao Aço Comum em Painéis de Cobertura. In: SEMINÁRIO DE LAMINAÇÃO PROCESSOS E PRODUTOS LAMINADOS E REVESTIDOS, 38, Congresso SAE Brasil, São Paulo: ABM, 2001.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)