

AVALIAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE DSC NA DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE INÍCIO DE RECRISTALIZAÇÃO DE UM AÇO BAIXO CARBONO*

Jorge Magalhães Ávila de Paula¹
Geraldo Lúcio de Faria²
Paulo Sérgio Moreira³
Kátia Monteiro Novack⁴

Resumo

A aplicação de materiais metálicos exige que os mesmos sejam submetidos a etapas de conformação mecânica. Estes procedimentos elevam significativamente a densidade de descontinuidades, alterando a morfologia dos grãos, assim como o estado de tensão induzida na estrutura. Os materiais submetidos a processos de conformação, em especial aos de conformação a frio, são submetidos, após a deformação, a um tratamento térmico denominado de recozimento de recristalização, cujo objetivo é recuperar a estrutura e recristalizar os grãos. Neste contexto, estudou-se a viabilidade de aplicação da técnica de calorimetria diferencial (DSC), como ferramenta para a determinação da temperatura de início de recristalização de aços. Para a execução deste trabalho, foram utilizadas amostras de aço SAE1010 que foram deformadas a frio e em seguida submetidas a rampas de aquecimento em um equipamento DSC. A técnica de DSC evidenciou apenas o início do fenômeno de recuperação do material. Algumas amostras deformadas foram submetidas a tratamentos térmicos de recozimento de recristalização a 500°C, 600°C e 700°C. A partir da caracterização microestrutural e de ensaios de microdureza, calculou-se os valores de k e n do modelo de Avrami para as amostras tratadas a 600°C e 700°C, obtendo-se após isto a energia de ativação para as deformações de 69,6% (199,5KJ) e 87% (178,4KJ). À 500°C, as amostras não se recristalizaram, confirmando esta temperatura abaixo da crítica para as deformações estudadas.

Palavras-chave: Deformação plástica; Recozimento de recristalização; DSC.

EVALUATION OF DSC APPLICATION AIMING TO DETERMINE THE RECRYSTALLIZATION TEMPERATURE IN A LOW CARBON STEEL

Abstract

Many applications of metallic materials require their submission to mechanical forming steps in order to adapt their geometries. The mechanical forming of metals consists in their plastic strain, increasing discontinuity densities, changing grain morphology as well inducing an internal stress state. The materials submitted to forming processes, particularly cold forming, are heat treated after cold strain. This heat treatment is named annealing and its main objective is to recrystallize the structure. In this context, this work studied the application of differential calorimeter (DSC) aiming to determine the temperature in which the steel recrystallization starts. Samples of steel SAE1010 were cold rolled and then submitted to slow heating in a DSC machine. The DSC technic was not able to present the start of recrystallization in steels, but showed only a phenomenon related to recovery. Other deformed samples were submitted to heat treatments of recrystallization annealing, at 500°C, 600°C and 700°C. From the microstructural characterization and microhardness testing, it was possible to study the recrystallization kinetics for samples heat treated at 600°C and 700°C. The k and n values of Avrami's model were calculated, obtaining after that the activation energy for 69.6% (199.5KJ) and 87% (178.4KJ) strains. At 500°C, the samples were not recrystallized, confirming this temperature lower than the critical temperature.

Keywords: Plastic strain; Recrystallization annealing; DSC.

¹ Engenheiro Metalurgista, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

² Físico, Dr. Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil.

³ Engenheiro Metalurgista, MSc. Metalógrafo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil

⁴ Química, Dr. Professora, Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos são fabricados em sua maioria objetivando uma aplicação eficiente, o que requer muitas vezes processamentos mecânicos específicos que permitam a alteração da sua geometria, da sua estrutura e conseqüentemente das suas propriedades. Sendo assim, processos de conformação mecânica seguidos de tratamentos térmicos são comumente utilizados para adequar as propriedades de uma liga metálica às exigências de sua finalidade [1].

Os processos de conformação mecânica conferem ao material um endurecimento devido à mudança da sua microestrutura e ao acúmulo de tensão, em função do aumento da densidade de discordâncias. A deformação plástica, quando realizada em uma faixa de temperatura correspondendo a aproximadamente 30% da temperatura de fusão do material e em um intervalo de tempo no qual as alterações estruturais impostas não sejam significativamente recuperadas, é denominada deformação a frio.

O metal encruado se caracteriza por apresentar maiores limites de escoamento e resistência, maior dureza e menor alongamento e estrição em relação ao seu estado original [2-5].

A equação proposta pelo Modelo de Avrami (Equação 1) descreve grande parte das transformações isotérmicas nos metais, sendo utilizada também para quantificar o processo de recristalização, descrevendo a cinética de um grande número de sistemas a partir de ajustes dos parâmetros K, n e t à curva experimental [5-7].

$$Y = 1 - \exp(-K \cdot t^n) \quad (1)$$

Agora para o cálculo da energia de ativação, tem-se a Equação 2, na qual A é uma constante, E é a energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura em Kelvin.

$$K(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

Os processos de recuperação e recristalização da estrutura do metal implicam em uma diminuição da sua energia interna, devido a um processo difusional exotérmico [5]. Caso fosse possível impor as amostras da peça deformada a rampas de aquecimento contínuo em atmosfera inerte, com taxas de aquecimento relativamente baixas, monitorando o fluxo de energia, possivelmente para uma determinada faixa de temperatura, uma variação brusca do fluxo de energia deveria ser observada. Isto, associado ao fato de que o aquecimento seria feito da temperatura ambiente até temperaturas inferiores a de reação eutetóide, esta variação poderia estar associada ao início das etapas de recuperação e recristalização da estrutura. Para isto, um equipamento denominado DSC (Análise de Calorimetria Diferencial) poderia ser utilizado para tentar determinar tais etapas, medindo a diferença de energia (liberada ou absorvida), entre a amostra deformada e um material de referência [8].

Para um estudo realizado em ligas de alumínio, tem-se um resultado da análise térmica realizada, evidenciando um pico endotérmico sobre a curva DSC normalizada próximo a 318°C, tendo início a aproximadamente 290°C e término por volta dos 340°C, caracterizando recristalização primária [9].

Neste contexto, este trabalho se propôs a estudar a viabilidade técnica de aplicação da técnica de calorimetria diferencial (DSC), como possível ferramenta para determinação da temperatura de início de recristalização de aços.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A execução deste trabalho se deu nas instalações dos Laboratórios de Tratamentos Térmicos, de Microscopia Óptica e de Ensaios Mecânicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Minas, na Universidade Federal de Ouro Preto.

Primeiramente realizou-se a caracterização estrutural do aço a ser estudado, que passou por uma avaliação microestrutural do seu estado de entrega, realizada com o auxílio da técnica de microscopia óptica de luz refletida. Uma amostra foi submetida a uma sequência padrão de procedimentos para preparação metalográfica de acordo com a norma ASTM E3 (lixamento, polimento e ataque químico com Nital 4%).

Após a preparação das amostras, obtiveram-se imagens de sua microestrutura, por meio de um microscópio óptico. Para finalizar a caracterização microestrutural do estado de entrega, uma amostra foi submetida a ensaios de microdureza Vickers no equipamento Pantec, com o objetivo de determinar valores de referência. O tempo de ensaio foi de 5s e a carga aplicada de 10gf, realizou-se 40 medidas em grãos de ferrita e 40 medidas em colônias de perlita.

Os corpos de prova remanescentes foram submetidos a procedimentos de laminação a frio em um laminador piloto do Laboratório de Ensaios Mecânicos do DEMET, e cortados para posterior análise. Cada corpo de prova experimentou um grau de deformação diferente, sendo estes nos valores de 9,7%, 30,4%, 50%, 60,9%, 69,6%, 80,4% e 87%.

As amostras deformadas passaram por cortes refrigerados, obtendo-se vários corpos de prova de um mesmo grau de deformação. A face longitudinal de um corpo de prova de cada grau de deformação foi preparado para caracterização microestrutural por meio de microscopia óptica de luz refletida. As microdurezas Vickers das amostras foram medidas no equipamento Pantec, com tempo de ensaio de 5s e carga de 10gf, presente no Laboratório de Microscopia Óptica, e correlacionadas com o grau de deformação a frio imposta a elas. Determinou-se a evolução destas propriedades como função do grau de deformação.

Para os graus de deformação de 69,6%, 87% e estado de entrega, uma pequena amostra foi cuidadosamente retirada e submetida a uma análise de calorimetria diferencial (DSC), no equipamento DSC presente no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto. A taxa de aquecimento empregada foi de 5°C/min com atmosfera inerte.

Para os graus de deformação selecionados, foram realizados tratamentos térmicos de recozimento de recristalização em um forno Chavernard do Laboratório de Tratamentos Térmicos, com tempos de residência de 1 minuto, 2 minutos, 3 minutos, 5 minutos, 8 minutos, 10 minutos, 13 minutos, 15 minutos e 30 minutos, nas temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C.

Cada amostra tratada por diferentes intervalos de tempo teve sua microdureza Vickers medida no equipamento Pantec, com tempo de ensaio de 5s e carga de 10gf, presente no Laboratório de Microscopia Óptica, além de sua microestrutura caracterizada. Buscou-se acompanhar a evolução da recristalização por meio da variação dos parâmetros de dureza como uma função do tempo de tratamento, comparando com os resultados obtidos no DSC. Com base nos dados obtidos, foi proposto um modelo que caracterizou a cinética de recristalização da liga em estudo, calculando-se os valores de k e n do modelo de Avrami, juntamente com a energia de ativação para as deformações selecionadas (69,6% e 87%).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do Aço SAE1010 no Estado de Entrega

A amostra do aço SAE 1010 [12] em seu estado de entrega foi disponibilizado com a análise química já realizada pela empresa USIMINAS. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos, os quais atendem à especificação da norma SAE para um aço 1010.

Tabela 1: Composição química da amostra utilizada nos experimentos (% em massa)

| C | Mn | P | S |
|-------|-------|-------|-------|
| 0,117 | 0,401 | 0,018 | 0,003 |

A amostra do aço, em seu estado de entrega, foi caracterizada por meio de microscopia óptica. A Figura 2 apresenta a micrografia, com aumento de 500X, destacando a presença majoritária de ferrita e pequenas colônias de perlita, característica do aço SAE 1010. Já o gráfico da Figura 1 apresenta os valores de dureza da ferrita e perlita, respectivamente.

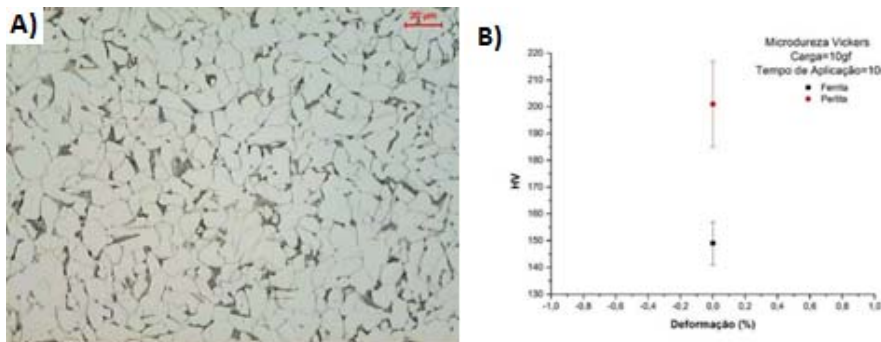


Figura 1: (a) Microestrutura do aço SAE 1010 em seu estado de entrega. Aumento de 500x. Ataque com nital 4% (b) Durezas médias da ferrita e perlita no estado de entrega.

Observa-se nas imagens obtidas, uma morfologia equiaxial dos grãos de ferrita, não apresentando indícios de deformação e bandeamento, com uma fração volumétrica de 97,1% de ferrita e 2,9% de perlita.

3.2 Efeito do Grau de Deformação Sobre a Microestrutura e Microdureza

Após a laminação a frio, foi possível obter imagens por meio de microscopia óptica, das amostras com os seguintes graus de deformação: 9,7%, 50%, e 87%, apresentadas respectivamente na Figura 2.

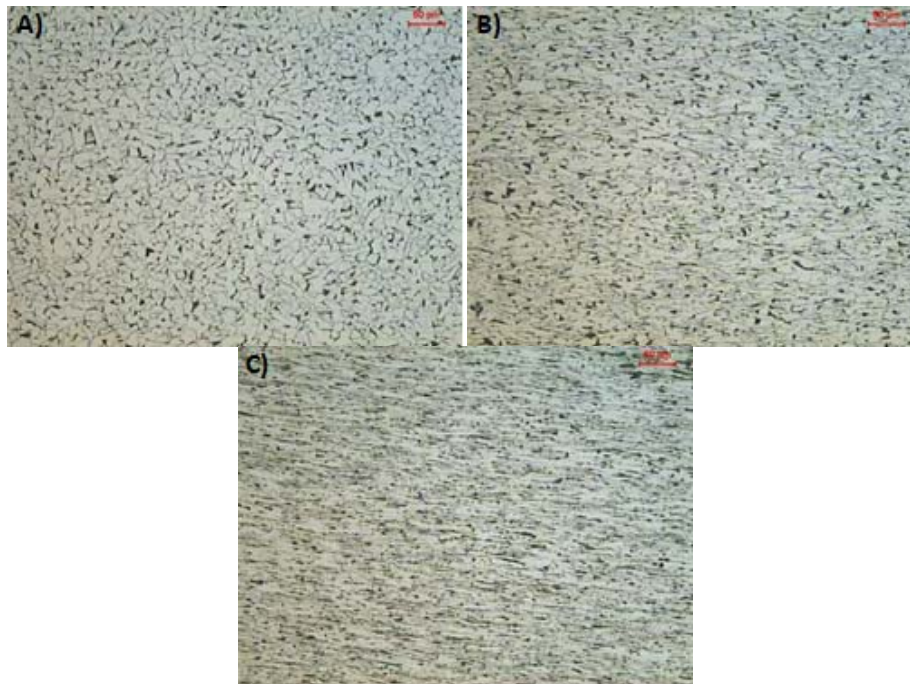


Figura 2. Microestrutura do aço SAE 1010 com grau de laminação de (a) 9,7%, (b) 50% e (c) 87%. Aumento de 200X. Ataque Nital 4%.

A partir da análise das imagens, pode-se observar que a deformação plástica induziu significativas alterações na microestrutura tais como o alongamento e aumento da área dos contornos de grãos.

Quando um metal é deformado plasticamente, torna-se mais resistente mecanicamente, e uma tensão ainda maior é necessária para uma deformação adicional. Isto pode ser evidenciado com um aumento gradativo da dureza devido à deformação plástica, na qual gera movimentação e interação das discordâncias presentes no material. Com essas interações, é necessária uma maior tensão para realizar o movimento das mesmas, gerando assim, uma estagnação para determinados graus de deformação [4,8-10]. Isto pode ser evidenciado na Figura 3, na qual os resultados obtidos a partir das microdurezas Vickers foram utilizados para ajustar a curva.

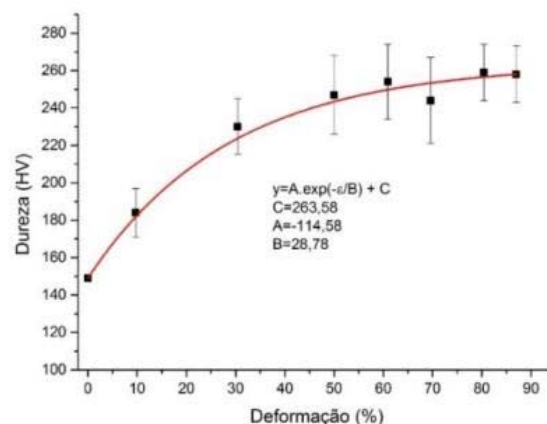


Figura 3. Gráfico de microdureza Vickers versus grau de deformação a frio para o aço SAE 1010.

3.3 Análise Térmica Diferencial (DSC)

Após a realização do ensaio, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min com atmosfera inerte, foi obtido um gráfico comparativo, para as amostras de 69,6%, 87% e estado de entrega que é apresentado na Figura 4.

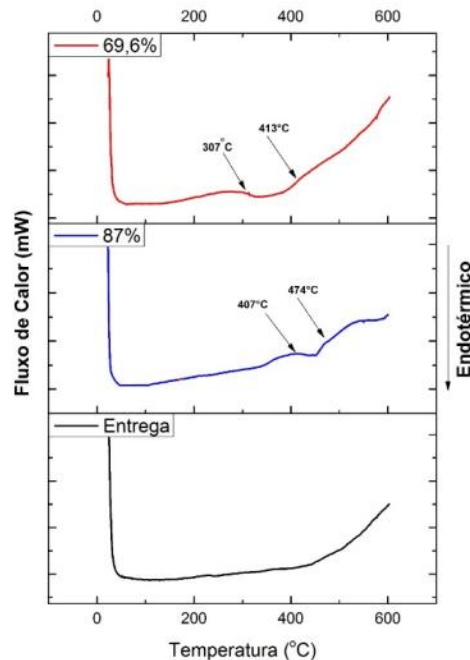


Figura 4. Gráfico de fluxo de calor versus temperatura para o aço SAE 1010 em seu estado de entrega, deformado a 87% e 69,6%.

O processo de recuperação se inicia no começo do ciclo de recozimento, havendo uma absorção inicial (energia de ativação) e em seguida uma liberação de energia, enquanto a recristalização começa mais tarde, sendo responsável pela segunda liberação de energia, que é maior que a inicial. Sendo assim, em uma análise de fluxo de energia em um material que se recristalizou, teríamos o primeiro pico de energia endotérmico (recuperação) e o segundo pico de energia exotérmico (recristalização). Com isto, após análise dos gráficos, pode-se afirmar que o pico de absorção e liberação de energia, indicado no gráfico da Figura 4 pelas setas, representa o processo de recuperação do material em estudo. Esta afirmação pode ser feita pois era esperado dois picos, mas como há apenas um, indicado para as duas amostras deformadas, considera-se como o primeiro, representando assim o processo de recuperação. No caso da deformação de 87%, o início da recuperação se dá à temperatura de 407°C e termina aproximadamente à 474°C, já para a deformação de 69,6% a recuperação se inicia a 307°C e acaba por volta de 413°C. Analisando as leis da recristalização, pode-se interpretar que para uma maior deformação aferida a um material, menor será a energia de ativação necessária para a recristalização [9]. Entretanto, com este maior encruamento, confere-se ao material uma maior energia retida em sua microestrutura deformada. Isto indica que será necessária uma temperatura relativamente maior do que para um material menos encruado (menor deformação), para se iniciar o processo de recuperação. Em contrapartida, como a energia de ativação de um material mais encruado é menor, espera-se que este recristalize primeiro, para uma mesma taxa de aquecimento.

Entretanto, não foi apresentado nos gráficos, o segundo pico de energia, o qual representaria o início da recristalização. Este fato pode estar ligado aos limites técnicos do equipamento utilizado. Dois fatores poderiam ter contribuído: o primeiro está relacionado ao limite inferior da taxa de aquecimento do aparelho, ou seja, a taxa de aquecimento não teria sido lenta o suficiente para que a resolução dos picos de trocas térmicas fosse satisfatória. Além disto, como se sabe, quanto maior a taxa de aquecimentos maiores são as temperaturas efetivas de início das transformações. Para este tipo de aço, a recristalização, dependendo do grau de deformação, deveria começar em uma faixa de temperatura entre 550°C e 700°C, entretanto o limite máximo de aquecimento do aparelho era de 600°C. Assim sendo, imagina-se que com a elevada taxa de aquecimento as reações possam ter sido deslocadas para temperaturas superiores e, portanto, fora do limite de detecção do aparelho.

3.4 Tratamento Térmico de Recozimento e Recristalização do Aço SAE 1010

As amostras com graus de deformação escolhidas (69,6% e 87%) passaram por tratamentos térmicos de recozimento e recristalização com variados tempos às temperaturas de 700°C, 600°C e 500°C.

3.4.1 Amostras tratadas a 700°C

Após o tratamento térmico à temperatura de 700°C, obteve-se imagens através de microscopia óptica para se caracterizar o início da recristalização das amostras. A Figura 5 apresenta o início da recristalização nas deformações de 69,6% e 87%, e o gráfico comparativo de suas durezas, respectivamente em função do tempo de tratamento.

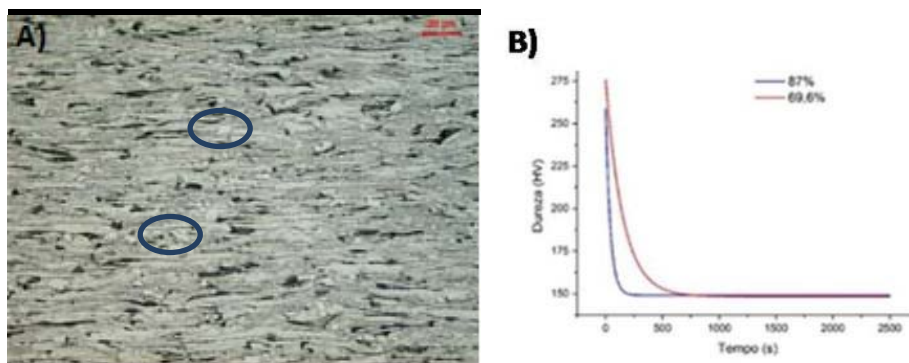


Figura 5. Microestrutura do aço SAE 1010 para tratamento a 700°C, com aumento de 500X. Ataque Nital 4%. (a) Deformação de 69,6% e tempo de tratamento de 3 minutos; (c) Gráfico comparativo entre a evolução das durezas com o tempo de tratamento.

Como observado, a recristalização inicia-se entre 2 e 3 minutos após o tempo de encharque. O tratamento térmico de recozimento de recristalização tem como um dos objetivos o alívio de tensões do material, podendo este, ser representado pela diminuição da dureza. Por meio da Figura 6, que apresenta a diminuição da dureza de acordo com o tempo de tratamento, esta afirmação pôde ser comprovada. Fica evidente que para o material mais encruado, a recristalização acontece mais rapidamente, visto que, de acordo com as Leis da Recristalização, um material mais deformado possui menor energia de ativação [9].

Sendo impossível quantificar a recristalização através de imagens obtidas a partir da microestrutura, empregar métodos indiretos torna-se necessário. Neste contexto,

utilizou-se a dureza como parâmetro de comparação. Por meio da Equação 3, calculou-se a fração de grãos recristalizados como uma função do tempo, onde V_{prop} é o valor numérico da propriedade, V_{max} o valor máximo e V_{min} o valor mínimo da propriedade, sendo Y_{rec} a fração recristalizada.

$$Y_{rec} = 1 - \frac{V_{prop} - V_{min}}{V_{max} - V_{min}} \quad (3)$$

A Figura 6 apresenta uma comparação entre a fração recristalizada com o tempo de tratamento para os dois graus de deformação, evidenciando a nucleação, assim como o término da recristalização mais rápida para a deformação de 87%, o que está de acordo com a literatura [3,4].

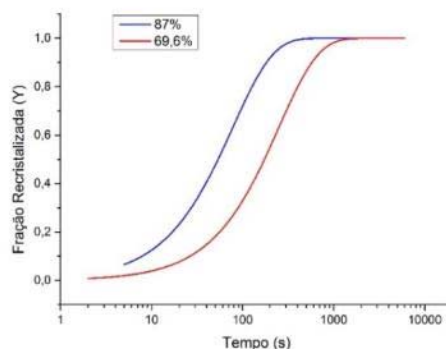


Figura 6. Fração recristalizada versus tempo de tratamento para o aço SAE 1010 para temperatura de 700°C, comparando as deformações de 87% e 69,6%.

3.4.2 Amostras tratadas a 600°C

A Figura 7 (a e b) apresentam, respectivamente, micrografias de amostras com deformações de 69,6% e 87% e posteriormente tratadas termicamente a 600°C por 10 minutos e 5 minutos respectivamente. Nelas é possível observar indícios do início da recristalização. A Figura 7 (c) apresenta um gráfico comparativo de evolução das durezas em função da temperatura.

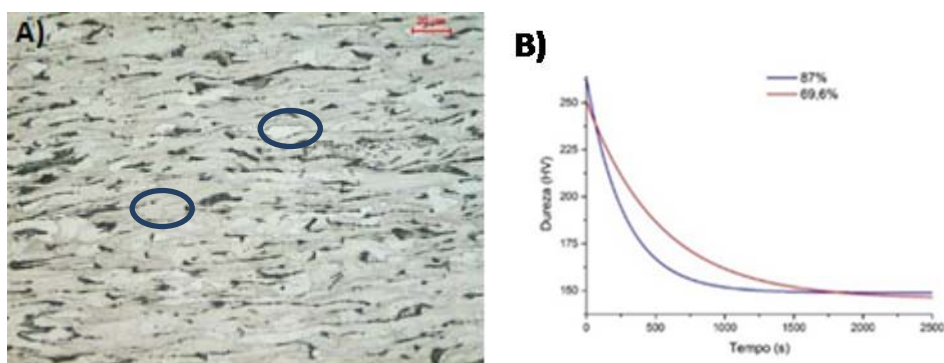


Figura 7. Microestrutura do aço SAE 1010 para tratamento a 600°C, com aumento de 500X. Ataque Nital 4%. (a) Deformação de 69,6% e tempo de tratamento de 10 minutos. (b) Gráfico comparativo entre a evolução das durezas com o tempo de tratamento.

Como observado, o início da recristalização se dá entre 8 minutos e 10 minutos para uma deformação de 69,6% e entre 4 minutos e 5 minutos, após o tempo de encharque, para 87% de deformação. A Figura 8 apresenta a diminuição da dureza em função do tempo de tratamento.

Da mesma forma, aplicando-se a Equação 3, foi possível obter a curva de cinética de recristalização para as amostras tratadas a 600°C, apresentada na Figura 8. Mais uma vez, observa-se que quanto maior a deformação menor o tempo necessário para se atingir a completa recristalização.

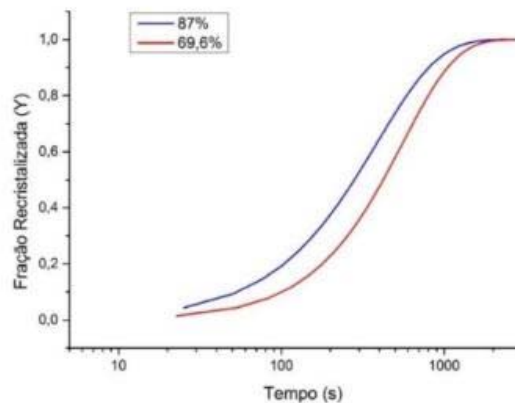


Figura 8. Fração recristalizada versus tempo de tratamento para o aço SAE 1010 para temperatura de 600°C, comparando as deformações de 87% e 69,6%.

3.4.3 Cálculo da energia de ativação

Para a obtenção da energia de ativação, realizaram-se os cálculos dos valores de $\ln(k)$ e $1/T$ para cada deformação, nas temperaturas de 700°C e 600°C. Com a utilização destes valores, executou-se uma regressão linear dos dados experimentais, usando como base a Equação 2.

Para a deformação de 69,6%, utilizando-se a constante universal dos gases foi possível determinar E , cujo valor é igual a 199,5kJ. Já para a deformação de 87%, verificou-se um valor para a energia de ativação de 178,4kJ. Estes valores obtidos para energia de ativação estão condizentes com a literatura, visto que para uma maior deformação, tem-se uma menor energia de ativação, e vice versa [6].

3.4.4 Amostras tratadas a 500°C

Para as amostras tratadas a 500°C não foi possível identificar por análises ao microscópio óptico o início da recristalização. Isto indica que a temperatura de tratamento provavelmente se deu abaixo da temperatura crítica de recristalização do material. Pode-se afirmar que o aço em questão possa ter passado pela etapa de recuperação, devido a diminuição branda da sua dureza.

4 CONCLUSÕES

Analisando o fluxo de energia dos resultados obtidos por meio da técnica de DSC, pode-se afirmar que a técnica é eficiente para se determinar o início do processo de recuperação de aços baixo carbono, porém não claramente o início da recristalização, que para algumas condições de deformação, pode ter início concomitantemente com a recuperação.

Por meio da caracterização microestrutural, pode-se afirmar que as amostras deformadas de 69,6% e 87% e posteriormente tratadas a 700°C e 600°C se recristalizaram completamente, tendo suas cinéticas de recristalização obedecido o modelo de Avrami. Já as amostras tratadas a 500°C apenas se recuperaram mas não atingiram a etapa de crescimento significativo de novos grãos;

Por meio de ajustes dos modelos matemáticos de cinética e termodinâmica da recristalização, foi possível calcular as energias de ativação do processo de recristalização de um aço SAE1010 deformado a frio de 69,6% e 87%, que são, respectivamente, 199,5kJ e 178,4kJ.

REFERÊNCIAS

- 1 Beladi, H. And Hodgson, P.D. Effect of carbon content on the recrystallization kinetics of Nb-steels. *Scripta Materialia*. 2007; 56: 1059-1062.
- 2 Marshall, G. J. E Ricks, R. A. Role of iron during recovery and recrystallisation of aluminium-iron alloys. *Material Science Forum*, v. 113-115, p. 245-250, 1993.
- 3 Lin, Y.C., Chen, Ming-Song, Zhong, J. Study of static recrystallization kinetics in a low alloy steel. *Computational Materials Science*. 2008; 44: 316-321.
- 4 RAJI N. A., OLUWOLE O. O. Recrystallization Kinetics and Microstructure Evolution Of Annealed Cold-Drawn Low-Carbon Steel. *Journal of Crystallization Process and Technology*. 2013; 3: 163-169.
- 5 Low, M. Determinação do Estágio Inicial da Recristalização em Ligas de Alumínio por Difração de Raios-X. 92f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear-Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2002.
- 6 Ye, W., Le Gall, R., Saindrenan, G. A study of the recrystallization of an IF steel by kinetics models. *Materials Science and Engineering*. 2002; A332: 41-46.
- 7 Oyarzabal, M., Martinez-De-Guerenu, A., Gutierrez, I. Effect of stored energy and recovery on the overall recrystallization kinetics of a cold rolled low carbon steel. *Materials Science and Engineering*. 2008; A485: 200-209.
- 8 Lima, E. P. R. Estudo da cinética de recristalização das ligas de alumínio AA 8011 na condição H18. 2002. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2002.
- 9 Mothé, C. G., Azevedo, A. D., *Análise Térmica de Materiais*, São Paulo: Artliber, p. 127-136, 2009.
- 10 Espósito, I. M., *Caracterização e Cinética de Recristalização da Liga de Alumínio 6063 Após Tratamentos Termomecânicos*. 2006. 82f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.
- 11 Meyers, M. A. E Chawla, K. K. *Princípios de Metalurgia Mecânica*, São Paulo: Edgard Blucher, p84-290, 1982.
- 12 Society of Automotive Engineers. SAE J304: Chemical Compositions of SAE Carbon Steels, USA, 2009.