

EFEITO DO NIÓBIO NO ENVELHECIMENTO DE AÇOS BAIXO CARBONO*

Luiz Gustavo Lopes Guadanini¹
Getúlio Fonseca dos Santos²
Letícia Barbosa Silva³
Roney Eduardo Lino⁴

Resumo

O efeito do envelhecimento pós-deformação em aços com baixo teor de carbono tem sido frequentemente estudado na indústria metalúrgica, uma vez que o fenômeno tem influência direta nas propriedades mecânicas do material. O nióbio é um elemento microligante amplamente utilizado em aços por sua influência no tamanho do grão e na formação de precipitados que aumentam a resistência mecânica, porém ainda são poucos os estudos que abordam a relação desse elemento com o envelhecimento. A evolução do envelhecimento estático em função da temperatura e do tempo foi estudada em fio-máquina de baixo carbono com e sem adição de nióbio. As amostras de aço foram submetidas a uma pré-deformação seguida de tratamentos térmicos que proporcionassem o terceiro estágio de envelhecimento (250 - 350 °C) em períodos que variaram entre 1 e 60 min. Ambos os aços apresentaram estabilização no aumento de dureza após 3 min, porém o aço microligado apresentou maior incremento de dureza ao longo do tempo.

Palavras-chave: Envelhecimento estático; Aço Microligado; Nióbio

EFFECT OF NIOBIUM ON THE AGING OF LOW-CARBON STEELS

Abstract

The effect of post-deformation aging on low carbon steels and how it has often been studied in the metallurgical industry, since the phenomenon has a direct influence on material's mechanical properties. Niobium is a microalloying element widely used in steels because of its influence on grain size and the formation of precipitates that increase mechanical strength, but few studies are being done to address the relationship between this element and the aging. The evolution of the static aging as a function of temperature and time was studied in low carbon wire rod with and without niobium addition. The steel samples were subjected to a pre-deformation followed by thermal treatments that provided the third stage of aging (250-350 °C) in periods ranging from 1 to 60 min. Both steels showed stabilization in the increase of hardness after 3 min, but the microalloyed steel presented greater increase of hardness over time.

Keywords: Static Strain Aging; Microalloyed Steel; Niobium

¹ Eng. Metalurgista na FAENGE/UEMG. João Monlevade, MG, Brasil.

² Eng Metalurgista MSc, Engenheiro de vendas na IBAR, Mogi das Cruzes, SP, Brasil.

³ Eng. Metalurgista, Analista de Assistência Técnica na ArcelorMittal, João Monlevade, MG, Brasil.

⁴ Eng. Metalurgista. Dr, Engenharia de Produto ArcelorMittal Monlevade. João Monlevade, MG, Brasil.

1. INTRODUÇÃO

Os vários trabalhos recentemente publicados sobre envelhecimento estático em aços baixo carbono mostram a importância e relevância do estudo deste tema no setor siderúrgico [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7]. Esse fenômeno é, em geral, atribuído às interações entre átomos de carbono/nitrogênio e discordâncias, em períodos de tempos curtos e temperaturas relativamente baixas [4], [8], [9]. Uma forma típica de evidenciar o fenômeno de envelhecimento é através do aumento na resistência mecânica e decréscimo da ductilidade após deformação a frio. Alguns estudos sobre envelhecimento mostraram seu surgimento após baixos níveis de pré-deformação, de 1 a 7% por tração [10], [6], [3], [7] ou de 10 a 20% por compressão [11], [5].

Uma das formas minimizar o efeito do envelhecimento é pela adição de elementos formadores de nitretos e carbonetos, tais como Ti, B e Nb, que são microligantes capazes de formar precipitados que retiram C e N de solução sólida [12]. Por outro lado, para permanecerem coerentes com a matriz os precipitados podem provocar distorções e tensões na rede cristalina, formando as chamadas zonas Guinier-Preston [13], o que favorece a migração de C e N remanescentes em solução na matriz durante o envelhecimento.

Neste trabalho foram avaliados os efeitos do tempo e da temperatura sobre o envelhecimento, utilizando dois tipos de fio-máquina de aço baixo carbono, uma liga base e outra com adição de 0,02 %Nb. A influência do nióbio no envelhecimento estático pôde ser mensurada a partir da variação das propriedades mecânicas com o tempo.

2. DESENVOLVIMENTO

As ligas foram fabricadas via convertedor básico a oxigênio, solidificadas por lingotamento contínuo e laminadas a quente até uma bitola final de fio-máquina de 5,50 mm. Conforme apresentado na Tabela 1, foram selecionados dois aços baixo carbono com composições químicas similares baseadas no grau SAE1016, sendo um com adição de Nb. Os aços foram designados como 16Nb e 16CMn.

Tabela 1. Composição química em porcentagem em peso dos aços utilizados nesse trabalho

Liga	%S	%C	%Mn	%P	%Si	%Al	%Ti	%B	%N	%Nb
16CMn	0.016	0.160	0.68	0.024	0.190	0.001	0.001	0.0004	0.003	0.000
16Nb	0.018	0.160	0.68	0.024	0.230	0.002	0.001	0.0004	0.002	0.020

As amostras com diâmetro de 5,50 mm e comprimento de 12,00 mm foram primeiramente austenitizadas a 900 °C por 20 min, em seguida normalizadas obtendo uma microestrutura de perlita + ferrita.

Posteriormente, as amostras foram submetidas a 15 % de pré-deformação por compressão, que é um valor equivalente aos utilizados por alguns autores nesse tipo de estudo [3], [5], a uma taxa de deformação de 0,003 s⁻¹. A compressão foi realizada em temperatura ambiente em uma máquina elétrica AG-IC Shimadzu, com capacidade de 100 kN, aplicando-se uniformemente ao longo da amostra. Após a aplicação da pré-deformação as amostras foram resfriadas a -10 °C em um freezer para minimizar o envelhecimento a temperatura ambiente.

Após a compressão as amostras foram submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento nas temperaturas e tempos indicados na Tabela 2. As temperaturas entre 250 e 350 °C foram selecionadas para que se obtivesse um aumento tanto na resistência quanto no grau de encruamento do aço, que representa a terceira etapa do envelhecimento. Após a permanência na temperatura de envelhecimento as amostras foram resfriadas em banho de óleo a 40 °C para evitar o endurecimento por tensão residual e imersas em água a temperatura ambiente para interromper o processo de envelhecimento [3], [5]. A cada intervalo de tempo foram realizadas 12 medições da dureza na superfície da seção transversal das amostras, distribuídas em dois corpos de prova envelhecidos de maneira semelhante (6 medições em cada com a média desses valores calculados), obtendo assim a curva de incremento de dureza em função do tempo.

Tabela 2. Temperatura e duração do Tratamento Térmico

Temperatura (°C)	Tempo (min)
250	
270	
300	1-3-5-10-20-35-60
350	

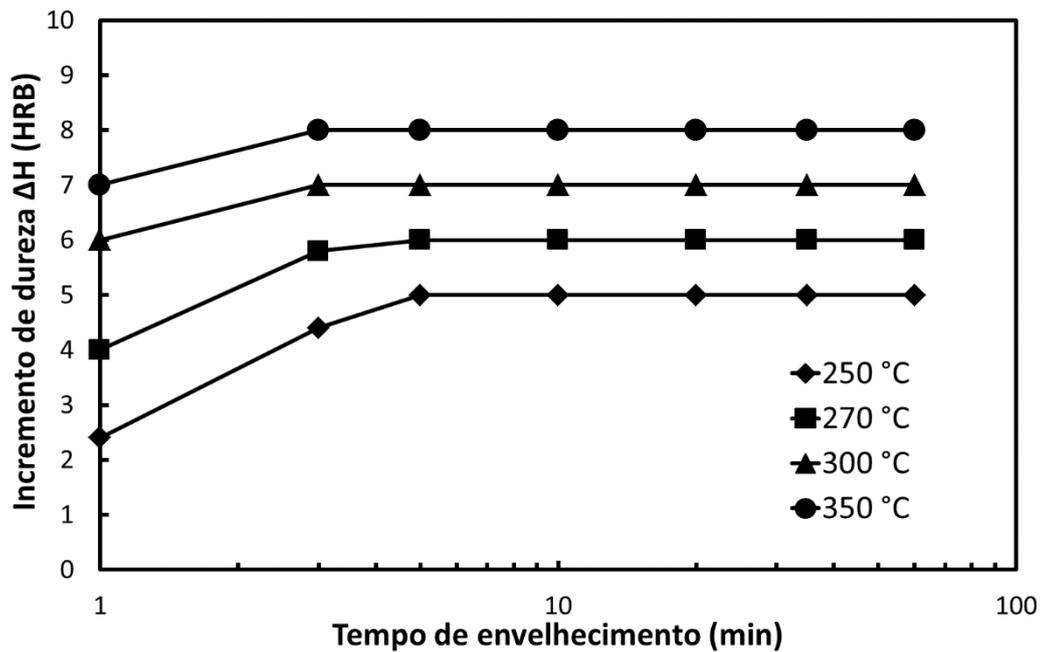
3. RESULTADOS

A Figura 1 (a-b) mostra as curvas de incremento de dureza (ΔH) em função do logaritmo do tempo entre 1 e 60 min, para os aços 16CMn e 16Nb, respectivamente. O aumento da dureza atinge o estado estacionário nos dois aços após aproximadamente 3 min, sendo que após esse tempo a dureza não se altera até o último fim do período pré-determinado. Se comparadas as temperaturas de 250 e 350°C, durante os primeiros minutos, a taxa de incremento de dureza para o 16Nb é maior que para a liga 16CMn.

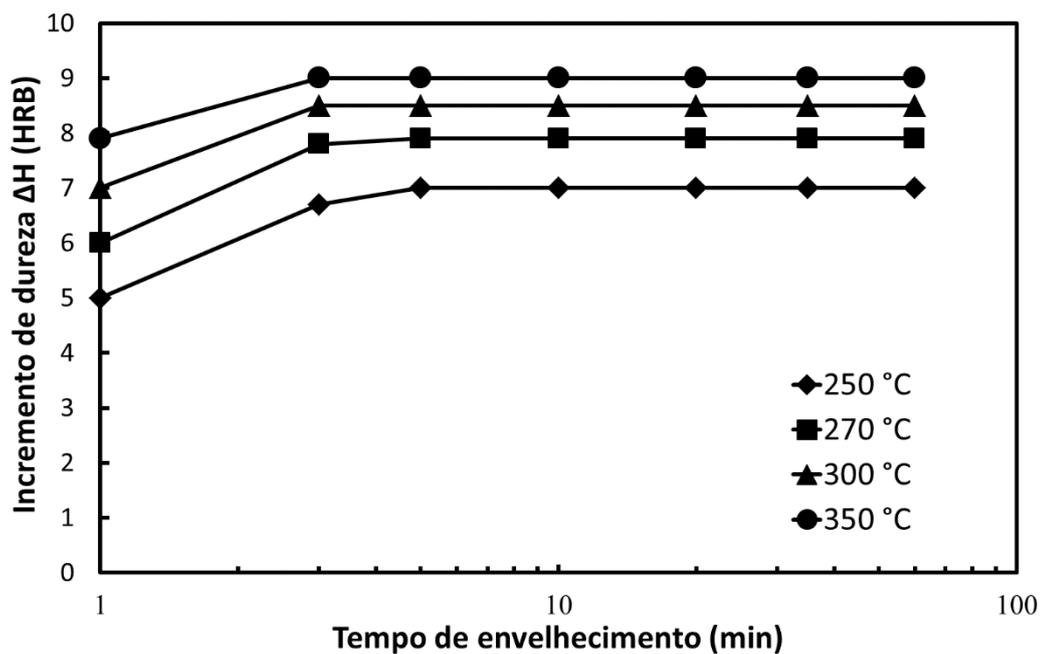
Na Figura 2 é apresentado o incremento máximo de dureza (ΔH_{MAX}) versus a temperatura de envelhecimento. O valor de ΔH_{MAX} aumentou com o aumento da temperatura de envelhecimento, sendo os maiores valores observados na liga de 16Nb.

O grau do processo de envelhecimento, representado por y , é calculado pela razão entre o ΔH de cada período e o ΔH_{MAX} em cada temperatura, como mostrado na equação abaixo:

$$y = \frac{\Delta H}{\Delta H_{MAX}} \quad (1)$$



a) 16CMn



b) 16Nb

Figura 1. Curvas de incremento de dureza em função do tempo para as ligas a) 16CMn e b) 16Nb.

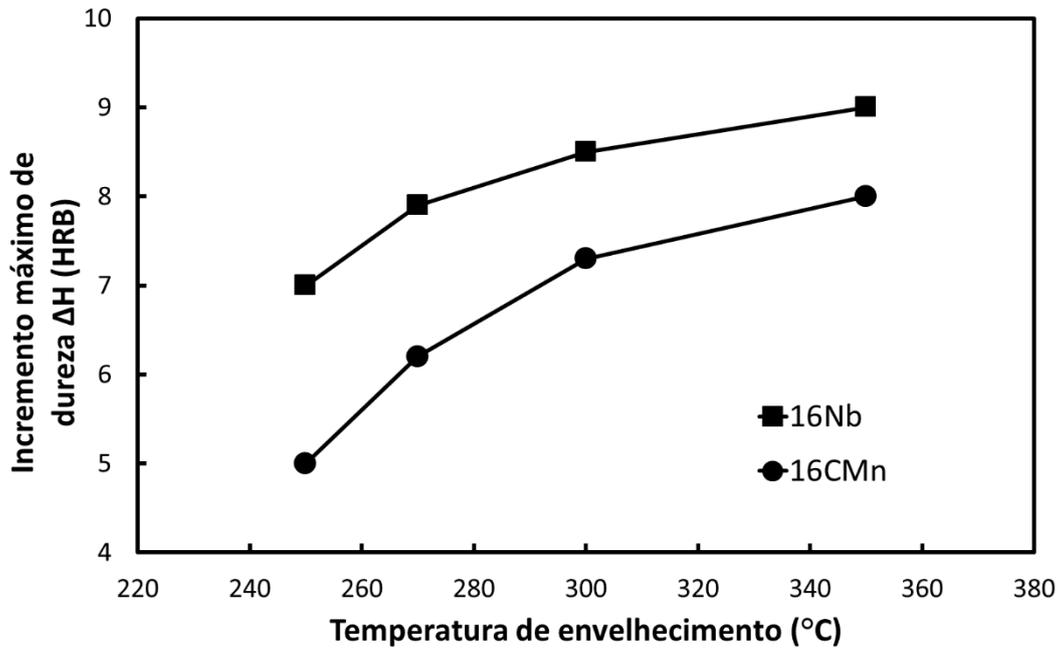


Figura 2. Incremento de dureza de acordo com a temperatura de envelhecimento para as duas ligas.

Considerando que o grau do processo de envelhecimento (y) e o período de envelhecimento (t) podem ser correlacionados pela equação empírica de Johnson-Mehl, a relação entre essas duas variáveis pode ser descrita pela seguinte equação:

$$y = 1 - \exp [(-kt)^n] \quad (2)$$

Onde k representa a constante cinética de envelhecimento e n o expoente do tempo. A forma explícita da Equação 2 pode ser obtida aplicando o logaritmo neperiano como segue:

$$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1-y} \right) \right) = n \ln(k) + n \ln(t) \quad (3)$$

A Figura 3 mostra o gráfico de $\ln(\ln(1/(1-y)))$ em função de $\ln(t)$ para a liga 16Nb. Um comportamento linear e paralelo é observado em todas as temperaturas, indicando a ocorrência do envelhecimento, como mencionado anteriormente. A análise de regressão linear dos dados indicou, em relação ao ajuste ótimo das curvas de envelhecimento, o valor de inclinação das linhas (n) igual a 0,5, que é semelhante aos resultados obtidos [9].

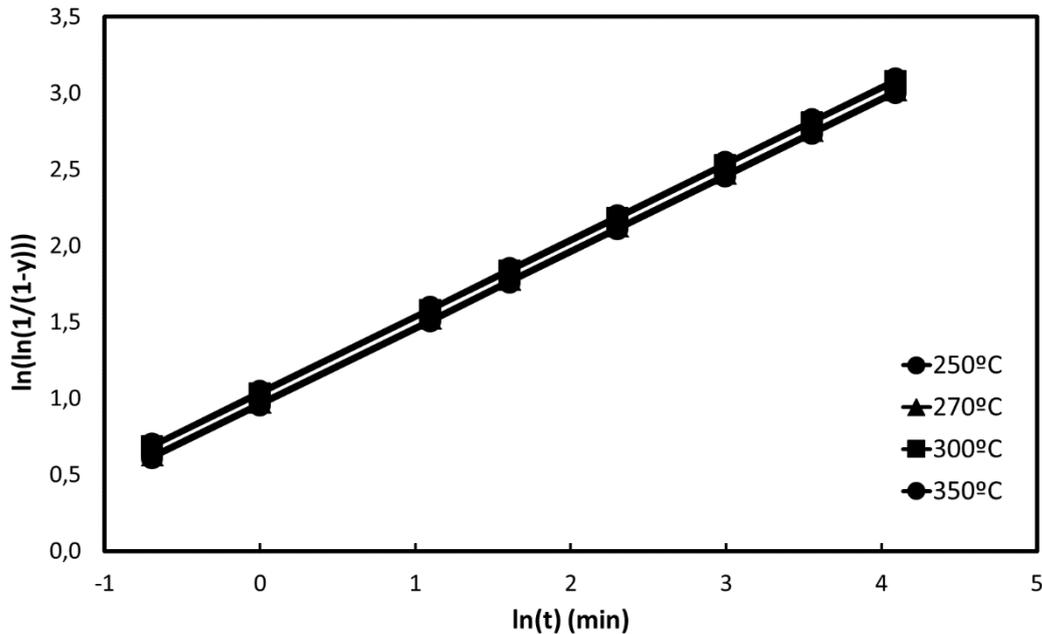


Figura 3. $\ln(\ln(1/(1-y)))$ em função de $\ln(t)$ para a liga 16Nb, onde n é a inclinação das retas.

4. DISCUSSÃO

4.1 Efeito do Nb no aumento de dureza

Nas duas ligas o incremento de dureza foi mais acentuado nas temperaturas mais elevadas. No entanto, observou-se que o valor de ΔH foi maior na liga com adição de Nb em todos os tempos, sendo em média 45% superior a 250 °C, 34% a 270 °C, 21 % a 300 °C e 13 % a 350 °C, ou seja, a diferença de ΔH entre as ligas 16Nb e 16CMn decresceu à medida que a temperatura aumentou. Considerando que nas temperaturas de envelhecimento aplicadas as condições termodinâmicas e cinéticas sejam desfavoráveis para precipitação de Nb(C,N) [14], é bastante improvável que ocorra nucleação para formação partículas precipitados dessa natureza. Todavia, o aumento de ΔH pode ser justificado devido à distorção da rede cristalina gerada pela presença dos precipitados formados durante o histórico termomecânico anterior (laminação a quente e normalização), permitindo uma maior mobilidade dos átomos de C e N para migrarem em direção às discordâncias. Com o aumento da temperatura a distância inter-atômica da matriz aumenta e favorece a migração dos intersticiais em ambas as ligas, o que pode justificar a menor diferença de ΔH nas temperaturas mais elevadas.

4.2 Cálculo da energia de ativação para o envelhecimento

Assumindo que a constante de envelhecimento cinético é controlada pela temperatura de envelhecimento, e que o envelhecimento ocorre em um único processo termicamente ativado, k pode ser expresso como uma função de T de acordo com a equação exponencial de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (4)$$

Onde Q representa a energia de ativação (J), A é o fator de frequência, T é a temperatura absoluta (K) e R é a constante de gás universal ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Assim, a energia de ativação de cada liga foi obtida pela multiplicação da inclinação da linha do gráfico $\ln(k)$ vs. $1/T$ com a constante universal de gás.

Nota-se pela Figura 4 que relação de $\ln(k)$ com $1/T$ se ajusta razoavelmente a uma reta, e, através dela, a energia de ativação foi calculada.

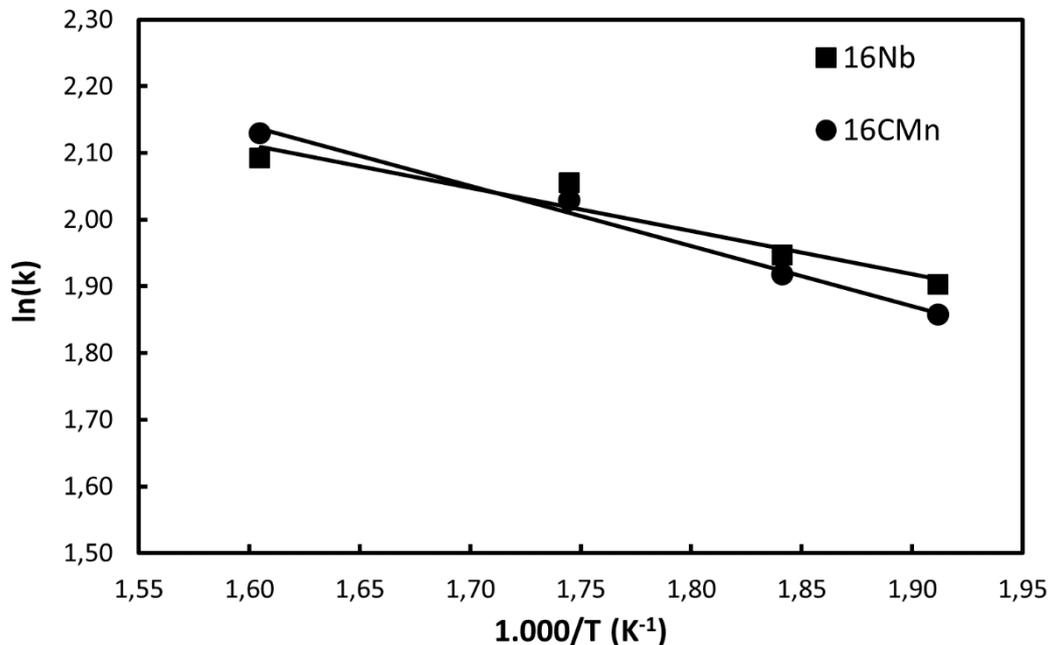


Figura 4. Gráfico representando $\ln(k)$ em função de $1/T$ para as ligas 16CMn e 16Nb.

A partir da inclinação das linhas $\ln(k)$ vs. $1/t$ os valores de energia de ativação dos aços foram determinados. Para a liga 16Nb o valor de energia de ativação foi de 27 kJ.mol^{-1} , e para a liga 16CMn o valor de Q foi de 29 kJ.mol^{-1} . Estes valores são relativamente próximos aos 35 kJ.mol^{-1} obtidos por [5] em avaliação do envelhecimento por ensaio de dureza sob condições de envelhecimento semelhantes em aço baixo carbono microligado ao Ti. Embora a difusão dos átomos C e N seja considerada o mecanismo primário responsável pelo envelhecimento, os experimentos neste estudo foram realizados em uma faixa de temperatura acima da temperatura ambiente, entre 250 e $350 \text{ }^\circ\text{C}$, com um material previamente conformado a frio em 15%, que são condições propícias para a elevação do número de lacunas e discordâncias presentes no aço e favorecer a difusão dos átomos intersticiais, bem como o processo de envelhecimento; o que justifica os valores de energia de ativação para o envelhecimento inferiores aos de difusão de C e N na ferrita. Isso corrobora com os resultados obtidos por [15] onde constatou-se que a energia de ativação para o envelhecimento diminui à medida que aumenta o grau de pré-deformação.

5. CONCLUSÃO

As principais conclusões desse trabalho foram as seguintes:

Nos dois aços o aumento da dureza atingiu o estado estacionário após aproximadamente 3 min, com incremento de dureza mais acentuado nas temperaturas mais elevadas.

ΔH foi maior na liga com adição de Nb em todos os tempos, sendo a média de dureza superior de 13 a 45% dependendo da temperatura de envelhecimento. A diferença de ΔH entre as ligas 16Nb e 16CMn decresceu à medida que a temperatura aumentou.

É bastante improvável que ocorra formação de novos precipitados de Nb nas temperaturas de envelhecimento. O aumento de ΔH pode ser justificado devido à distorção da rede cristalina gerada pela presença dos precipitados formados durante o histórico termomecânico anterior do aço.

As condições de envelhecimento aplicadas são propícias para a elevação do número de lacunas e discordâncias presentes no aço e favorecer a difusão dos átomos intersticiais e o envelhecimento, o que justifica os valores de energia de ativação para o envelhecimento inferiores aos de difusão de C e N na ferrita.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ, à UFMG e à ArcelorMittal pelo suporte a esse trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- 1 Zou D, Peng Z, Li P, Guo A. Effect of Niobium on the Microstructure and Mechanical Properties of Low Carbon Steel Plate with Intercritical Quenching. Adv Mat Res 2010 Oct; V.152-153, p. 1382-1386.
- 2 Kazeminezhad M, Khaledzadeh Y, Taheri K. Static Strain Aging Behavior of Low Carbon Steel Drawn Wire. Ira J of Mat For 2014. v. 1, n. 2, p. 44-51.
- 3 Vilela LBM, Mendes JA. Avaliação do efeito do titânio e boro no envelhecimento de um aço baixo carbono. João Monlevade. Monografia [Graduação em Engenharia Metalúrgica] – Universidade do Estado de Minas Gerais; 2014.
- 4 David, FF, Silveira LL, Ferreira RAS. Static Aging Behavior of Microalloyed Wire Steel and Carbon Wire Steel. Mat Sci For 2016 Aug; v. 869, ISSN: 1662-9752, p. 435-440.
- 5 Guadanini LGL. Cinética de envelhecimento em aço de baixo carbono. João Monlevade. Monografia [Graduação em Engenharia Metalúrgica] – Universidade do Estado de Minas Gerais; 2015.
- 6 Seraj P, Serajzadeh S. Static Strain Aging Behavior of a Manganese-Silicon Steel After Single and Multi-stage Straining. J of Mat Eng and Per 2016 Jan; v. 25, issue 3, p. 1047-1055.
- 7 Bulbul A, Kaçar R. Factors Affecting Kinetics of Strain Aging in S275JRC Steel. Mat Res 2017 Jan/Fev; v. 20, n. 1, p. 210-217.

- 8 Cottrell AH, Bilby BA. Dislocation Theory of Yielding and Strain Aging of Iron. Proc of Phys 1949; Soc. LXIII, I-A, p. 49-92.
- 9 Bueno VTL, Andrade MS, Gonzalez BM. Kinetics of Strain Aging in Drawn Pearlitic Steels. Metal and Mat Trans 1998 May, v. 29A, n. 5, p. 1415-1423.
- 10 Taheri AK, Maccagno TM, Jonas JJ. Effect of Cooling Rate After Hot-Rolling and of Multistage Strain-Aging on the Drawability of Low-Carbon Steel Wire Rod. Metal and mat Trans 1995 May; v. 26A, n. 5, p. 1183-1193.
- 11 Takeda T, Nasu Y, Shiratori E. Equivalent rule of strain aging in carbon steel. Bull of JSME 1984; v. 27, n. 223.
- 12 Coe CL, Gordon AT, inventores; L and P Property Management Co depositante. Method for making strain aging resistant steel. US Patent number: US2006/0124208. 2010 May 18.
- 13 Meyers MA, Chawla KK. Princípios de Metalurgia Mecânica. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo. 1982.
- 14 Medina SF, Quispe A, Gomez M. Model for strain-induced precipitation kinetics in microalloyed steels. Metal and Mat Trans A 2014 Mar; vol. 45A, pp. 1524.
- 15 Hermenegildo TFC. Efeito do Nb na cinética de revenimento de aços de baixo carbono. REM, mar 2006, 60(3): 551-556.