

INFLUÊNCIA DO TEOR DE FÓSFORO NO ENVELHECIMENTO
EM UM AÇO BAIXO CARBONO DESTINADO À ESTAMPAGEM
COM CARACTERÍSTICAS DE ENDURECIMENTO NA
SECAGEM DA PINTURA⁽¹⁾

Eduardo Côrtes Sarmiento⁽²⁾
Berenice Mendonça Gonzalez⁽³⁾
Evando Mirra de Paula e Silva⁽⁴⁾
Luciano Maurício de Moraes⁽⁵⁾

RESUMO

A influência do fósforo nos efeitos do fenômeno de envelhecimento de um aço laminado a frio destinado à estampagem foi analisada na faixa de temperatura de 80 a 200°C. Verificou-se que o fósforo além de acelerar o fenômeno de envelhecimento, amplifica seus efeitos nas propriedades mecânicas, sem entretanto, alterar o tipo de cinética. O papel da estrutura de deslocamentos na cinética do fenômeno em questão também foi analisado.

-
- (1) - Contribuição Técnica a ser Apresentada no 1º Seminário sobre Chapas Metálicas para a Indústria Automobiliística: São Paulo: Set./1992
- (2) - Membro da ABM, MSc, Engº Metalurgista da Unidade de Pesquisa de Produtos do Centro de Pesquisas da USIMINAS, Ipatinga - MG.
- (3) - Membro da ABM, Física, MSc, Dra. Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG.
- (4) - Membro da ABM, Engº Eletricista, MSc, Dr. Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG.
- (5) - Membro da ABM, Técnico Metalurgista da Unidade de Pesquisa de Produtos do Centro de Pesquisas da USIMINAS, Ipatinga - MG.

1. INTRODUÇÃO

Aços que apresentam aumento do limite de escoamento após o tratamento de pintura na indústria automobilística, constituem-se em uma auspiciosa opção de economia. Esses aços devem ser resistentes ao envelhecimento a temperatura ambiente, não o sendo, a temperaturas da ordem de 180°C , próximas às utilizadas atualmente no tratamento de secagem da pintura industrial.

O baixo incremento no custo de produção, a pequena interferência nas características de estampabilidade e o aumento da susceptibilidade em relação ao fenômeno de envelhecimento a temperaturas próximas a 180°C , fazem com que o fósforo seja uma alternativa interessante de adição nos aços em que se procuram as características de endurecimento na cura da pintura. O entendimento do fenômeno de envelhecimento neste contexto assume importância fundamental.

Avallou-se, utilizando-se um aço destinado à estampagem, a influência do fósforo nas variações de propriedades mecânicas decorrentes do fenômeno de envelhecimento, na faixa de temperatura de 80 a 200°C , e analisou-se a cinética do fenômeno e o papel da estrutura de deslocações sobre ela.

2. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Utilizaram-se quatro aços produzidos em forno piloto de fusão a vácuo em lingotes de 50kg. A composição química desses aços é mostrada na tabela I. Procurou-se manter, exceto o fósforo, os níveis dos demais elementos fixos nos quatro aços, considerando-se os resultados obtidos por Pereira et al.⁽¹⁾ em termos de endurecimento na secagem de pintura.

TABELA 1 - Composição química (% em peso)

\ ELEMENTO AÇO \	P	C	Mn	Si	S	Al ₅₀₁	N _{TOTAL}	O _{TOTAL}	Cr
1	0,007	0,028	0,18	0,18	0,0058	0,057	0,0033	0,0020	0,018
2	0,055	0,022	0,19	0,19	0,0056	0,054	0,0034	0,0027	0,016
3	0,090	0,026	0,25	0,21	0,0059	0,042	0,0048	0,0022	0,019
4	0,130	0,024	0,19	0,17	0,0061	0,050	0,0042	0,0031	0,021

Os lingotes foram aquecidos a 1200°C e laminados até placas de 20mm de espessura resfriadas, após laminação, ao ar. Efetuou-se um novo aquecimento das placas a 1200°C e processou-se a laminação até 5mm de espessura. A temperatura do último passe de laminação (acabamento) situou-se entre 880 e 900°C. Após a laminação, as chapas foram resfriadas ao ar até atingirem 550°C e enfiadas em um forno calibrado também a 550°C. As chapas foram então resfriadas nesse forno até a temperatura ambiente, conseguindo-se com isso um ciclo térmico após a laminação, bem próximo daquele experimentado normalmente pelos aços processados em escala industrial. Posteriormente as chapas foram jateadas e retificadas para 3,80mm de espessura. Processou-se então a laminação a frio, onde utilizaram-se 7 passes e uma redução total de 78%, obtendo-se a espessura final de 0,85mm. A seguir, as chapas foram recozidas simulando as condições de recozimento em caixa, utilizando-se HN como gás de proteção, seguindo um ciclo térmico no qual utilizou-se uma velocidade de aquecimento de 50°C/h, encharque a 720°C por 12 horas e resfriamento até 850°C com taxa de 5°C/h. Após o recozimento, todas as chapas foram submetidas à laminação de encruamento na qual utilizou-se uma redução de 1,8 a 2,2%, suficiente para eliminação do patamar de escoamento. Todas as etapas de laminação foram executadas no laminador piloto do Centro de Pesquisas da USIMINAS.

Confeccionaram-se a partir das chapas obtidas, corpos-de-prova de tração segundo a norma ASTM A370 - "sub-size", cortados longitudinalmente à direção de laminação. Os corpos-de-prova foram então pré-traçionados a 2% e submetidos a tratamentos de envelhecimento segundo tempos e temperaturas indicados na tabela II. Tais tratamentos foram realizados em um forno a resistência com uso de banho de óleo.

TABELA II - Condições utilizadas nos tratamentos de envelhecimento e identificação dos corpos-de-prova

\TEMPERATURA(°C) TEMPO ENCHARQUE (S) \	60	80	100	120	150	180	200
	0	A3	A4	A5	A6	A7	A8
10	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
30	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
60	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
100	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
350	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9
1000	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9
3200	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9
6000	I3	I4	I5	I6	I7	I8	I9
12000	J3	J4	J5	J6	J7	J8	J9
24000	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise dos aços antes dos tratamentos de envelhecimento

As propriedades mecânicas obtidas através de ensaios de tração realizados após o passe de encruamento são mostradas na tabela III. Observa-se que o fósforo aumenta significativamente os

valores de limite de escoamento e resistência e diminui os valores de alongamento total. Tais resultados indicam a necessidade de, para determinadas aplicações, adotarem-se ciclos especiais de recozimento de modo a adequar as propriedades mecânicas.

TABELA III - Propriedades mecânicas dos aços anteriores aos tratamentos de envelhecimento

AÇO	LE(MPa)	LR(MPa)	Al(%)	AMP. PATAMAR (%)
1	213,0	328,7	43	0,0
2	249,8	366,7	41	0,0
3	286,7	407,8	38	0,0
4	298,9	419,5	37	0,0

Efeito do envelhecimento nas variações de limite de escoamento

As variações de limite de escoamento ($\Delta\sigma$) com o tempo de envelhecimento observadas para cada aço e temperatura estudados são mostradas nos gráficos das figuras 1 e 2. A variação do limite de escoamento é função da temperatura e do tempo, indicando estar relacionada à interação entre deslocamentos e átomos de soluto. Os valores de $\Delta\sigma$, para temperaturas iguais ou superiores a 100°C, parecem atingir um valor de saturação, caracterizando o 3º estágio de envelhecimento de acordo com a análise de Wilson e Russel⁽²⁾.

A influência do teor de fósforo no valor de $\Delta\sigma$ pode ser identificada nas figuras 1 e 2 supracitadas. Verifica-se que o fósforo amplia os efeitos do fenômeno de envelhecimento no aço estudado, para todas as temperaturas analisadas. Tal constatação situa-se de acordo com a interação entre fósforo e nitrogênio proposta por Aoki et al⁽³⁾ e fósforo e carbono postulada por Okamoto et al⁽⁴⁾. Tanto nitrogênio como carbono, em presença de

fósforo, estariam em maior quantidade em solução sólida nas temperaturas consideradas. O gráfico da figura 3 mostra a variação de com o teor de fósforo para condições de envelhecimento próximas àsquelas utilizadas na cura da pintura em linhas industriais. Observa-se que variações de limite de escoamento de cerca de 50 MPa, valor que atende as necessidades de aplicação⁽⁵⁾, são conseguidas para os aços com teor de fósforo 0,090 e 0,130%, que apresentam pequenas diferenças entre si. O teor ideal de fósforo, para conferir características de endurecimento na secagem da pintura no aço em questão, estaria portanto, em torno de 0,090%. É interessante ressaltar que os aços que possuem esta característica, devam ser utilizados na fabricação de peças que envolvam pequenas deformações, nas quais o endurecimento conferido pelo fenômeno de envelhecimento seja fundamental. Para peças onde grandes deformações estão envolvidas, o encruamento introduzido na conformação, já lhes confere um endurecimento apreciável, não sendo portanto imprescindível o efeito conferido pelo envelhecimento.

Análise da cinética do fenômeno de envelhecimento

A cinética de envelhecimento após deformação pode ser descrita por uma equação do tipo Johnson e Mehl, considerando-se a modificação da teoria de Cottrell⁽⁸⁾:

$$y = 1 - \exp(-Kt)^n \quad (1)$$

onde:

y representa a fração de soluto que chega até as deslocações, avaliada pela variação de $\Delta\sigma$;

t é o tempo de envelhecimento;

n é o expoente do tempo;

K é a constante de velocidade da reação.

A constante de velocidade é expressa por:

$$K = K_0 \exp (-Q/RT) \quad (2)$$

onde:

K_0 é uma constante;

Q é a energia de ativação do processo;

T é a temperatura absoluta;

R é a constante universal dos gases.

O valor y é definido por:

$$y = \frac{\Delta\sigma_t}{\Delta\sigma_\infty}$$

onde:

$\Delta\sigma_t$ é a variação do limite de escoamento para um tempo t ;

$\Delta\sigma_\infty$ é a variação do limite de escoamento de saturação, adotada neste trabalho como o valor máximo de $\Delta\sigma$.

Desenvolvendo-se a equação (1), verifica-se que a relação entre $\ln(\ln(1/1-y))$ e $\ln t$ é linear, sendo o expoente do tempo (n), a inclinação da reta e a constante de velocidade (K), calculada a partir do intercepto. Utilizando-se os dados experimentais, verificou-se que esta relação apresentou-se de fato linear, indicando que a equação (1) descreve o fenômeno em estudo. Os coeficientes de regressão linear e os valores de n e $\ln K$, obtidos pelo método dos mínimos quadrados, são mostrados na tabela IV. Os coeficientes do tempo, excessão de três valores provavelmente relacionados a erros experimentais, situam-se próximos ao valor $1/3$. Esse valor, de acordo com Gonzalez⁽⁷⁾, estaria relacionado a um arranjo celular de deslocamentos.

TABELA IV - Valores do coeficiente do tempo e $\ln K$ obtidos pelo método dos mínimos quadrados

T (°C)	AÇO 1			AÇO 2			AÇO 3			AÇO 4		
	n	$\ln K$	r									
100	0,50	-6,94	0,99	0,34	-6,88	0,99	0,26	-6,61	0,99	0,39	-6,33	0,99
120	0,32	-7,16	0,99	0,37	-5,92	0,91	0,15	-6,80	0,99	0,24	-3,91	0,94
150	0,37	-4,19	0,95	0,08	0,25	0,88	0,34	-3,79	0,94	0,32	-3,35	0,99
180	0,37	-3,24	0,99	0,33	-2,70	0,98	0,25	-1,88	0,99	0,25	-1,84	0,98
200	0,25	-2,25	0,92	0,28	-1,82	0,95	0,24	-1,70	0,99	0,30	-1,00	0,99

Observou-se, através de microscopia eletrônica de transmissão, que todos os aços analisados apresentam, após o passe de encruamento, deslocamentos distribuídos de acordo com um arranjo celular, que pode ser observado nas fotografias das figuras 4 e 5.

Os valores de energia de ativação foram avaliados através da relação entre $\ln K$ e $1/T$ pelo método dos mínimos quadrados. A tabela V mostra os valores de Q obtidos, assim como os coeficientes de correlação. Os valores de energia de ativação encontrados situam-se próximos aos valores de difusão de carbono e nitrogênio no ferro alfa, e a diferença entre os valores determinados para os quatro aços, devem estar ligadas somente a imprecisões experimentais. Desta maneira, pode-se dizer que o fósforo não altera significativamente o tipo de cinética do fenômeno de envelhecimento, embora o acelere e amplie seus efeitos.

TABELA V - Valores de energia de ativação

	Q KJ/Mol	r
AÇO 1	87,5	0,97
AÇO 2	76,0	0,99
AÇO 3	76,2	0,99
AÇO 4	71,9	0,97

4. CONCLUSÕES

O fenômeno de envelhecimento após deformação no aço estudado induz alterações nas propriedades mecânicas avaliadas a partir de ensaios de tração. A análise da influência do tempo, temperatura de envelhecimento e teor de fósforo permitiu que as seguintes conclusões fossem obtidas:

- o envelhecimento experimentado pelo aço em estudo tem as características de interação entre deslocamentos e átomos de soluto;
- o fósforo afeta sensivelmente as propriedades mecânicas do aço analisado anteriores aos tratamentos de envelhecimento;
- os resultados obtidos em condições próximas a cura da pintura industrial mostram um efeito significativo do fósforo nas variações de limite de escoamento, especialmente em teores até 0,090%;
- a cinética de envelhecimento após deformação é caracterizada pelo valor 1/3 para o expoente do tempo, compatível com o arranjo celular de deslocamentos observado;
- a energia de ativação obtida para o fenômeno de envelhecimento, para todos os teores de fósforo

analisados, corresponde à difusão de carbono e/ou nitrogênio no ferro alfa.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J.F.B. PEREIRA - Cinética de envelhecimento por deformação de aços baixo carbono com pequenas adições de fósforo, silício e manganês - Tese de Mestrado, EEUFMG, Belo Horizonte, Agosto 1988.
2. D.V. WILSON e B. RUSSEL. - Acta Met., 8(1960), 468.
3. K. AOKI, I. KIMURA, S. SEKINO e T. FUJISHIMA - "Effect of phosphorous and nitrogen on ageing of steel" - Yawata Technical Report, nº 235, p. 110-116.
4. A. OKAMOTO, M. TAKAHASHI e T. HINO - "Development of bake hardenable Al killed steel by box-annealing process:." Transactions ISIJ, 21(11), 802-811, 1981.
5. T.M. OKAMOTO, S. SUJISAWA e S. NAKAI - "High strength cold rolled sheet steel for automobiles". HSLA Steels, ASM, p. 989-979, 1985.
6. A.H. COTTREL e B.A. BILBY - Proc. Phys. Soc., A62 (1949), 49.
7. B.M. GONZALEZ - Cinética de envelhecimento após deformação no aço silício no intervalo de temperatura de -20 a 80°C. Tese de Mestrado, EEUFMG, Belo Horizonte, Julho 1978.

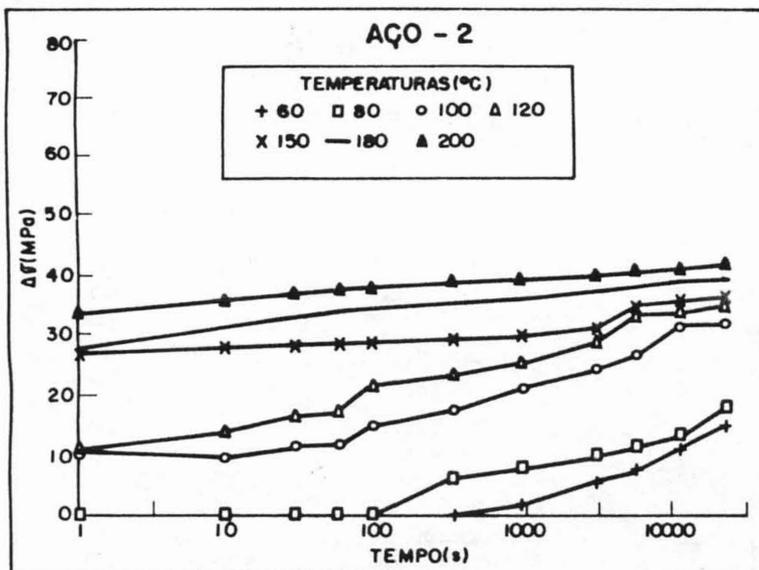
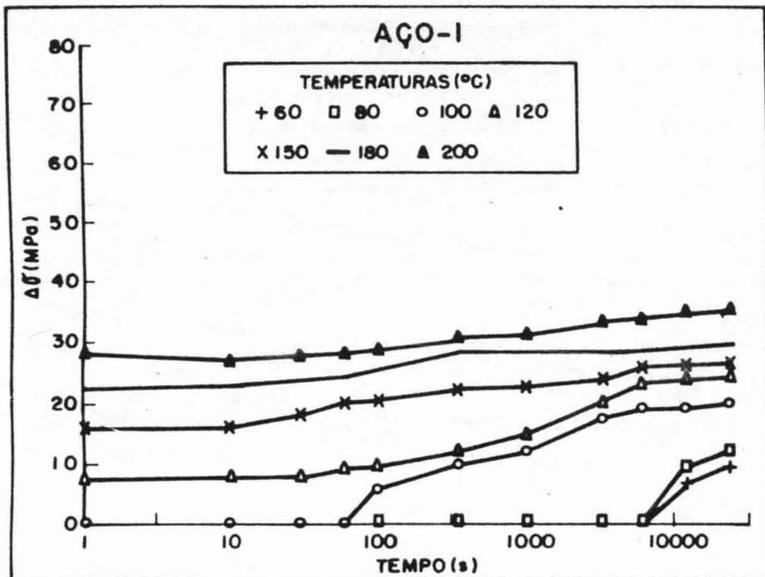


Figura 1-Valores de $\Delta\sigma$ obtidos para as temperaturas e tempos de encharque utilizados nos tratamentos de envelhecimento.

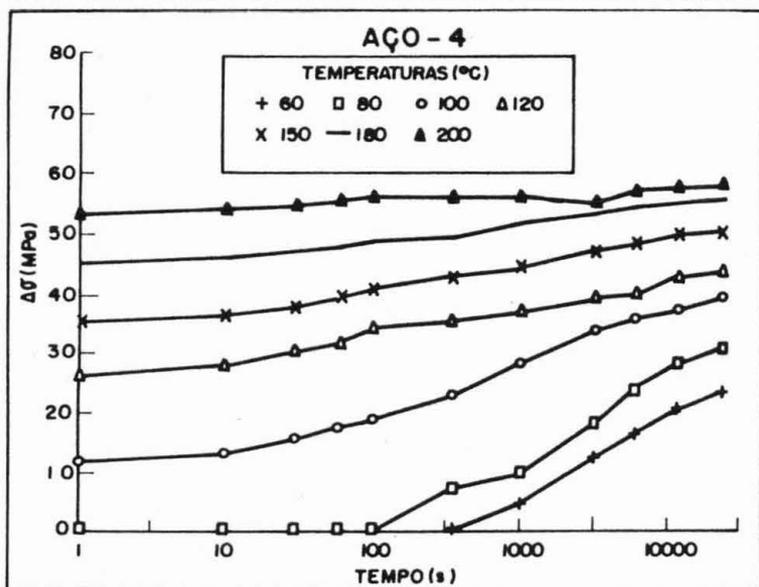
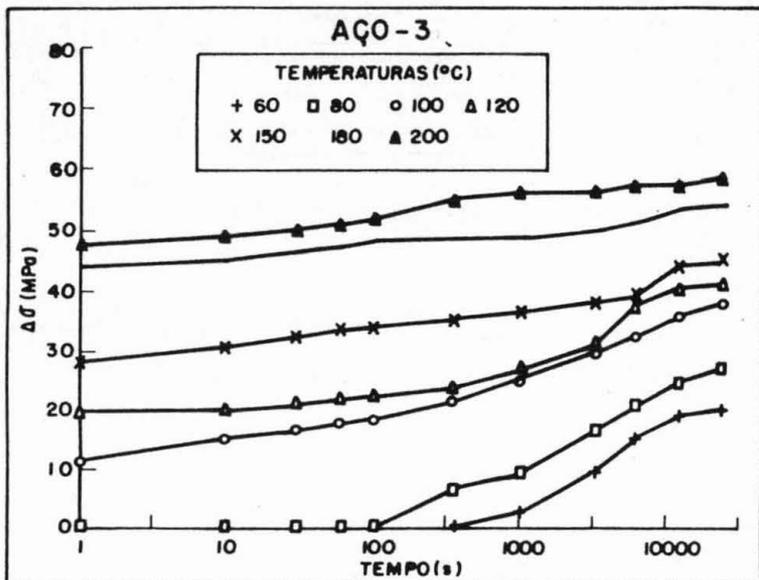


Figura 2 - Valores de $\Delta\sigma$ obtidos para as temperaturas e tempos de encharque utilizados nos tratamentos de envelhecimento.

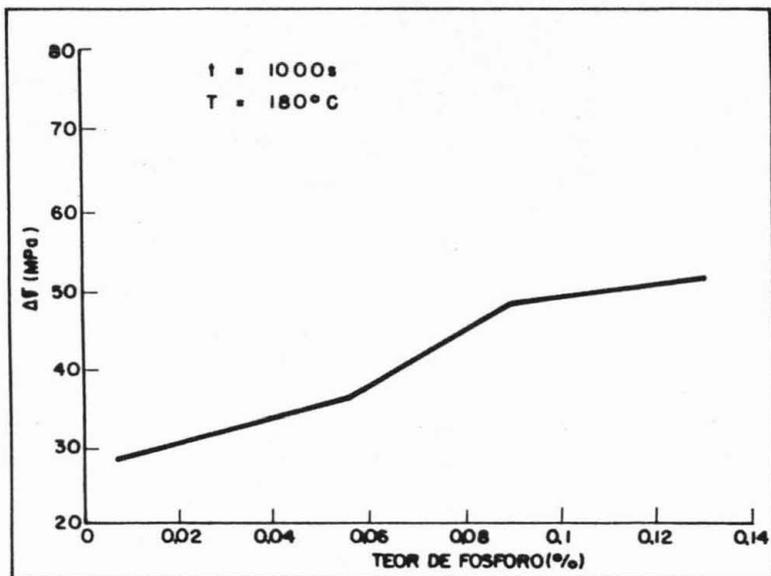


Figura 3 - Efeito do teor de fósforo no valor de $\Delta\sigma$.

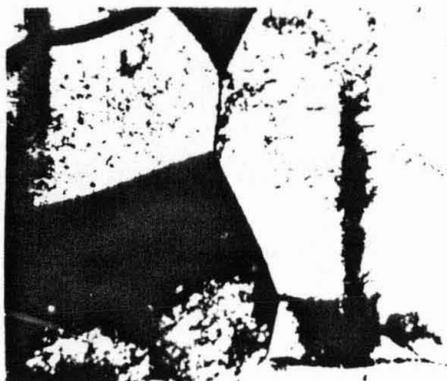


Figura 4 - Arranjo celular de deslocções - Aço 2 - 3600X.



Figura 5 - Arranjo celular de deslocções - Aço 2 - 14000X.